



IMPERIAL INSTITUTE
OF
AGRICULTURAL RESEARCH, PUSA.

LANTBRUKSHÖGSKOLANS ANNALER

VOL 6. 1938

LANTBRUKS- HÖGSKOLAN S ANNALER

ANNALS OF THE AGRICULTURAL COLLEGE OF SWEDEN

ANNALEN DER
LANDWIRTSCHAFTLICHEN HOCHSCHULE SCHWEDENS

ANNALES
DE L'ECOLE SUPERIEURE D'AGRICULTURE DE LA SUÈDE



VOL. 6

Uppsala 1938

UPPSALA 1938

ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI A.-B.

37447

INNEHÅLL

Sid.

BURSTRÖM, HANS: Über die Verarbeitung von Nitrat in Weizenpflanzen. (Med svensk sammanfattning) . .	1
NYDAHL, FOLKE: Determination of Sodium in the presence of the other alkali metals, ammonium, and the alkaline earths. (Med svensk sammanfattning)	37
TORSTENSSON, G., und ERIKSSON, SIGURD: Studien über die Festlegung der Phosphorsäure in Gyttejäböden. II. (Med svensk sammanfattning)	89
MATTSON, SANTE, and KARLSSON, NILS: The Electro-Chemistry of Soil Formation: II. The phosphate Complex. (Med svensk resumé)	109
ÅBERG, EWERT: <i>Hordeum agriocrithon</i> nova sp., a wild sixrowed barley. (Med svensk sammanfattning)	159
RINGBORG, GUNNAR: Das Arbeitsdiagramm, seine Aufstellung und Anwendbarkeit. (Med svensk sammanfattning)	217
EGNÉR, H., KÖHLER, G., und NYDAHL, F.; Die Laktatmethode zur Bestimmung leichtlöslicher Phosphorsäure in Ackerböden. (Med svensk sammanfattning)	253
NILSSON, RAGNAR, BJÄLFVE, G., und BURSTRÖM, DAGMAR: Über Zuwachsfaktoren bei <i>Bact. vallicicola</i> . II. (Med svensk sammanfattning)	299

Über die Verarbeitung von Nitrat in Weizenpflanzen

Von HANS BURSTRÖM.

*Aus dem Institut für Pflanzenphysiologie der Landw. Hochschule Schwedens,
Uppsala.*

Inhalt.

	Seite
1. Einleitung. Kurze Übersicht über die neuere Literatur	1
2. Methodisches	6
3. Versuchsergebnisse	9
Die Assimilation des gespeicherten Nitrates	9
Die Assimilation in Verbindung mit Nitrataufnahme	16
4. Der allgemeine Verlauf der Nitratbindung	21
Die Assimilation in den Blättern	21
Die Assimilation in den Wurzeln	24
5. Zusammenfassung	32
Sammanfattning	33
Literatur	35

1. Einleitung. Kurze Übersicht über die neuere Literatur.

Die vorliegende Arbeit ist als Einleitung einiger Untersuchungen über die Bedingungen gedacht, die die Nitratassimilation in einer normal nitratspeichernden Pflanze begrenzen. Es wird darin der Versuch unternommen, den Ort der Nitratassimilation in Weizenpflanzen festzustellen. Die Angaben der bisherigen Literatur über den Ort der Nitratassimilation betreffen entweder perenne, nicht nitratspeichernde Pflanzen, oder sie sind einander widersprechend.

Diese Widersprüche sind insoferne kaum bemerkenswert, als wir keinen Grund haben, anzunehmen, dass verschiedene Pflanzen sich in dieser Hinsicht ähnlich verhalten müssen. NIGHTINGALE (1937) ist der Ansicht, dass in Graminéen im allgemeinen die Wurzel der Hauptsitz der Nitrataassimilation ist, in Gegensatz hierzu meint DITTRICH (1930), dass sie vorzugsweise in den Blättern, in gewissem Grade auch in den Wurzeln, im Stengel nur langsam verläuft. Wenn man dazu findet, dass aus fast übereinstimmenden Beobachtungen von verschiedenen Forschern widersprechende Schlüsse gezogen worden sind, ist es berechtigt auf die Literatur näher einzugehen, und dabei auch die benutzten Methoden kritisch zu prüfen.

Die wertvollsten Beiträge zur Aufklärung dieser Fragen rühren von NIGHTINGALE und seinen Mitarbeitern her (1928—1937). Ihre Schlüsse können in Kürze so zusammengefasst werden. In den untersuchten perennen Pflanzen (*Asparagus* 1928 *a*, *Narcissus* 1928 *b*, *Apfel* 1934 *b* & *c*, *Pfirsich* 1934 *a*, 1935) wird das Nitrat nur in den feinsten Wurzelverzweigungen reduziert, in den annuellen Kräutern dagegen (*Tomate* 1932, *Lathyrus* 1936, s. weiter 1937) sowohl in den Wurzeln als auch in den oberirdischen Teilen. Im Prinzip dürfte die Nitratreduktion auch in den perennen Pflanzen ebenso gut in den Blättern wie in den Wurzeln vor sich gehen können, das aufgenommene Nitrat wird aber schon in den Wurzeln verbraucht und erreicht nie die Blätter.

Ihre Schlüsse werden auf folgende Gründe gestützt.

1) Die Verteilung des Nitrats zwischen den verschiedenen Teilen der Pflanze. Wenn Nitrat ausschliesslich oder hauptsächlich in den Wurzeln vorkommt kann es auch nur hier verarbeitet werden. Man vergleiche hiermit die Auffassung DITTRICHs (1930), dass die Nitratreduktion sich vorwiegend in den Blättern vollzieht, in folgender Weise begründet: »Für die alte Annahme spricht insbesondere, dass nach Campbells und meinen Befunden das Blatt oft am wenigsten Nitrat enthält, so dass auch wohl hier der Hauptverarbeitungsort zu

suchen ist.» Er fasst also niedrige Konzentration so auf, dass das Nitrat schnell verschwunden ist, Nightingale dagegen so dass die Möglichkeit einer Reduktion an diesem Orte geringer ist. — Es ist einleuchtend, dass die blosse Verteilung des Nitrates in der speichernden Pflanze — zwischen verschiedenen Teilen oder verschiedenen Geweben — an und für sich nichts darüber aussagt, wo sich die Verarbeitung vollzieht, besonders wenn man die grosse Beweglichkeit der Nitrates mit in Rechnung setzt.

2) Das Auftreten von Nitrit oder Ammoniak an einem Orte ist ein Zeichen einer hier stattfindenden Nitratreduktion. Diese Annahme ist natürlich berechtigt, als wir wissen, dass diese Zwischenprodukte so schnell verarbeitet werden, dass ihr Transport über weitere Strecken in der Pflanze kaum wahrscheinlich ist. Nightingale zeigt indessen, dass Nitrat bei andauernder Nitratzufuhr überhaupt nicht auftritt, sondern nur vorübergehend unmittelbar nach dem Nitratzusatz. In den meisten Fällen dürfte auch Nitrit (oder Ammoniak) als Zwischenprodukte kaum nachweisbar sein. Mangelnde Nitritbildung in einem Pflanzenteil deutet also keineswegs auf fehlende Nitratreduktion hin.

3) Das örtliche Auftreten von organischem N (Asparagin u. a.) nach NO_3 -Darreichung deutet auf Nitratassimilation an diesem Orte hin. Es muss dann die Annahme gemacht werden, dass diese Produkte in der Pflanze verhältnismässig langsam fortgeschafft und an ihrem Entstehungsorte als »erste sichtbare Assimilationsprodukte« gespeichert werden, was vielleicht auch in den meisten Fällen zutreffen dürfte. NIGHTINGALE (1934 b) gibt doch an, dass in gewissen Apfelfrassen die angeblich in den Wurzeln gebildeten organischen N-Verbindungen schnell in die Blätter weggeleitet und dort gespeichert wurden.

Die drei obenerwähnten Argumente sind anscheinend *einzelnen* nicht stichhaltig; *zusammen* stützen sie jedoch vorzüglich die von Nightingale und Mitarbeitern vertretenen Ansichten.

4) Die »reducase-activity» nach ECKERSON (1924—1932) wird als Mass für das Nitratreduktionsvermögen benutzt. Es wird dann vorausgesetzt, dass die in vitro bestimmte Redukase-Wirkung die wirkliche Nitratreduktion in der Pflanze abspiegelt. Das ist aber nach meiner Meinung nichts weniger als bewiesen. NIGHTINGALE stützt sich in der Hauptsache auf die Arbeiten von ECKERSON (s. unten) und liefert selbst nur ein Beispiel von Parallelismus zwischen Redukase-Wirkung und Nitratreduktion (in Lathyrus, 1936). Die gleichlaufenden Verschiebungen beider Reaktionen hängen aber in diesem Falle angeblich von anatomischen Veränderungen in der Pflanze ab, und der Parallelismus beweist also keineswegs einen Kausalzusammenhang. ECKERSONs eigene Beweise (1931 *a, b*, 1932) beschränken sich auf Parallelismus zwischen Redukase-Wirkung und Nitrataassimilation bei weitgehendem K- und P-Mangel, welche aber tiefgreifende Veränderungen aller Prozesse in der Pflanze mit sich führen. Daneben weist sie auf den Parallelismus in den jährlichen Schwankungen beider Reaktionen hin. Solch ein Parallelismus zwischen zwei Reaktionen kann jedoch kaum als einwandfreier Beweis eines Kausalzusammenhangs angesehen werden, wenn gleichzeitig damit die meisten anderen physiologischen Vorgänge der Pflanze auch einer Veränderung unterliegen. Auch liefert NIGHTINGALE ein Beispiel dafür, dass keine Redukase-Wirkung in einem Material (Pfersich, 1934 *a*) nachweisbar ist, das jedoch gleichzeitig Nitrat schnell zu reduzieren vermag, (s. ferner die Zusammenstellung von NIGHTINGALE, 1937). Damit stimmen meine eigenen Erfahrungen an Weizen überein; auch mit völlig nitratreifen Pflanzen, die Nitrat sehr energisch reduzierten, konnte keine Redukase-Wirkung in vitro erhalten werden. Es wurde dabei sowohl die ECKERSON-Methode streng eingehalten, als auch in verschiedener Weise modifiziert. Auch SOMMER (1936 *a*) stellt den physiologischen Wert der Redukase-Prüfung in Abrede; ihre Versuche wurden wiederum von NIGHTINGALE (1937) kritisiert. DITTRICH (1930) verwendet eine ähnliche Untersuchungsmethode und stützt auch darauf

seine Auffassung, dass das Blatt der Hauptverarbeitungsort des Nitrates ist; er versucht auch nachzuweisen, dass die in-vitro-Reduktion nitratspeichernder Pflanzen niedrig ist. Er findet aber später: »Die Fähigkeit einer Pflanze oder eines Pflanzenteils, Nitrate zu speichern, liesse sich demnach auf einen Mangel an bestimmten Kohlenhydraten zurückzuführen.« Wäre diese letzte Annahme richtig, dann wäre die Redukase-Prüfung als Mass für die wirkliche Reduktionsintensität eines Pflanzenteils unbrauchbar. — Die »Redukasen« von ECKERSON und von DITTRICH sind in wichtigen Hinsichten bemerkenswert verschieden. Für ECKERSON ist reichliche Sauerstoffzufuhr nötig, um die Reaktion hervorzurufen, Dittrich macht seine Prüfungen soweit möglich bei Luftabschluss. Ferner fordert Eckerson Kohlenhydrat- oder Aldehyd-Zusatz, was aber nach Dittrich nicht notwendig ist, und zuletzt und vor allem ist die »Redukase« von Eckerson kochbeständig, während die von Dittrich durch Kochen zerstört wird. Die Prüfungsweise von Eckerson scheint auch vorauszusetzen, dass die Reduktion in vitro auf die Nitritstufe halten bleibt (sie bestimmt nur das entstandene NO_2), nach Dittrich wird aber in vitro auch das Nitrit verhältnismässig schnell verarbeitet. — Die anderen Forscher, die Redukase-Prüfungen ausgeführt haben, NIGHTINGALE, TIEDJENS (1934), HIBBARD (1936), RICHARDS & TEMPELMAN (1936) u. a. folgen mehr oder wenig genau den Eckersonschen Vorschriften. — Es empfiehlt sich, bis auf weiteres nicht allzu grosses Gewicht auf die Redukase-Prüfungen als quantitatives Kriterium der Nitratassimilation zu legen, ehe die Diskrepanzen zwischen den bis jetzt vorgeschlagenen Methoden beseitigt worden sind.

Mit der Frage innig verknüpft, ob sich die Nitratreduktion in den Wurzeln, in Blättern oder an beiden Orten vollzieht, ist das Problem über die Bedeutung des Lichtes für die Reaktion. Wenn die Reduktion nur im Lichte zustande kommen kann, ist sie in den Wurzeln von vornherein ausgeschlossen. Dass Nitratverarbeitung im Dunkeln möglich ist, ist mehrmals sichergestellt worden, vgl. unter den späteren Arbeiten die

VON NIGHTINGALE (1928 *a* u. a.) und DAVIDSON & SHIVE (1934). Dittrich findet zwar eine Beschleunigung der Reduktion in U.-V.-Beleuchtung, kann aber nicht entscheiden, ob die Einwirkung eine direkte oder indirekte ist. KOSTYTSCHEW (1926) betrachtet das Vorkommen einer photochemischen Nitratreduktion als bewiesen. Die Einzige, die neuerdings kategorisch die direkte Mitwirkung des Lichtes hervorhebt, ist SOMMER (1936 *b*), die jedoch mit Algen arbeitet hat. Für höhere Pflanzen ist ersichtlich, dass die Reduktion im Dunkeln verlaufen kann, und dass also nichts der Annahme widerspricht, dass sie — ganz oder zum Teil — in die Wurzel verlegt wird.

2. Methodisches.

Um festzustellen, ob sich die Nitrataassimilation hauptsächlich in den ober- oder unterirdischen Teilen der Pflanze vollzieht, wurde folgende Untersuchungsmethode verwendet, die es ermöglicht, das Problem direkter anzugreifen, als die eben besprochenen Methoden.

Weizen (Diamant-Sommerweizen aus Svalöf) wurde auf Korkhaltern in verdünnten Nährlösungen aufgezogen, und zwar mit einer von uns früher benutzten Versuchsanordnung (BURSTRÖM, 1934). Durch Variieren der Nitratkonzentrationen der Lösungen konnte Pflanzen mit verschiedenen Nitratgehalte hergestellt werden. Vollkommen nitratfreie Pflanzen wurden durch Ersatz des Nitrates der Nährlösung mit Ammonium erhalten, wobei jedoch das pH von 5,8—6,2 auf 7—7,5 gesteigert werden musste, was durch geeignete Phosphatpuffer zu erreichen ist. Die Pflanzen wurden im Gewächshaus gehalten, ev. mit Zusatzbeleuchtung. Nach 10—20 Tagen wurden in den meisten Fällen die Pflanzen für Versuche verwendet. Die Hälfte jedes Halters (7 Pflanzen) wurde auf ihren Nitratgehalt analysiert, und die anderen Hälften in Reagensgläser, die mit 75 ml aqua dest. bzw. Nitratlösungen beschickt waren, überführt und im Thermostaten bei 20° belassen. Die Versuchsansätze wurden im Dunkeln gehalten oder täglich etwa 7

Stunden mit einer 1000 w Metallfadenlampe in 60 cm Entfernung belichtet. Während der Beleuchtung stieg die Temperatur bis auf 22—23°. Nach 2 Tagen wurde der Versuch beendet, und die Pflanzen bzw. auch die Lösungen auf NO_3 analysiert; aus den Unterschieden im NO_3 -Gehalt vor und nach dem Versuche wurde für jeden Halter die aufgenommene und reduzierte Nitratmenge berechnet. Jedes Versuchsglied wurde in 4 Parallelen ausgeführt. Zu den Versuchen wurden entweder intakte Pflanzen genommen, oder diese wurden in Wurzeln und oberirdische Teile (in der folgenden Darstellung der Kürze halber »Blätter« genannt) geteilt. Die Wurzeln blieben in den Haltern sitzen und wurden ähnlich wie die intakten Pflanzen in Reagenzgläser überführt, die Körner wurden weggenommen, und die Schnittoberflächen an der Stammbasis über den Lösungen gehalten. Um Austrocknen zu verhindern wurden die Reagenzgläser mit Gummipropfen verschlossen. Ein langsamer Sauerstoffstrom wurde durch die Lösungen geleitet, um Sauerstoffmangel zu verhindern, der auf die Nitratverarbeitung störend einwirken kann (z. B. übermässige NO_2 -Bildung). In keinem Falle konnten irgendwelche Beschädigungen so behandelter Wurzeln wahrgenommen werden, diese waren nach 2 Tagen immer rein weiss, voll turgescent und nahmen an Gewicht während des Versuches nicht ab. — Die abgeschnittenen Blättern wurden in kleinere Reagenzgläser gesetzt (mit je 30 ml Inhalt), oben lose mit Baumwolle abgedichtet. Sie waren nach 2 Tagen nicht immer vollkommen turgescent, weil die Wasseraufnahme im Durchschnitt nur 6—10 g (pro 15 Pflanzen) betrug, gegen 10—30 g für die intakten Pflanzen.

Pflanzen, die auf diese Weise behandelt werden sollen, können selbstverständlich nicht unter solchen Verhältnissen gehalten werden, die in bakteriologischem Sinn steril sind. Durch grösste Genauigkeit bei der Arbeit und Sterilisierung aller Geräte ist es jedoch möglich, Kulturen dieser Art praktisch infektionsfrei zu erhalten. Bei kurzer Versuchszeit wird dazu die Gefahr von Störungen durch Infektionen während der Versuchsdauer ausserordentlich gering. (Vgl. ferner S. 18).

Analysen. Das frische Pflanzenmaterial wurde fein zerschnitten und durch Auskochen mit Wasser 30 Min. extrahiert (etwa 3 g Material auf 50 ml aqua), filtriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und auf 200 ml verdünnt. Durch Kontrollanalysen wurde teils festgestellt dass NO_3 quantitativ ausgezogen wurde, teils dass kein Nitrat während der Extraktion verloren geht; übereinstimmende Werte wurden nach folgenden Behandlungen erhalten: 1) Extraktion mit kochendem Wasser wie beschrieben 2) Zerreiben des Pflanzenmaterials mit Quarzsand in Mörser, 3) Zerreiben in der Kälte mit fester Kohlensäure. Aus der einschlägigen Literatur geht auch hervor, dass alle diese Methoden für Nitratbestimmungen in Pflanzenmaterial brauchbar sein sollen (siehe u. a. DAVIDSON, CLARK & SHIVE 1935, DONEEN 1934).

NO_3 wurde kolorimetrisch nach der Phenoldisulfonsäuremethode bestimmt. Um eine Fehlerquelle zu beseitigen wurden die Pflanzen in Cl-freien Nährlösungen gezüchtet, so dass Entfernung von Halogenen vor der Nitratanalyse überflüssig wurde. Anwesende organische Substanzen stören aber die Reaktion, die Analysen wurden deshalb wie folgt ausgeführt. 5–10 ml Lösung wurde mit 5 Tropfen Perhydrol versetzt, auf dem Wasserbad auf etwa 2 ml eingeeengt und dann mit 2 Tropfen 1 % KOH versetzt. Die durch Flavine lebhaft gelb gefärbte Probe wurde alsdann vorsichtig zur Trockenheit eingeeengt unter Vermeidung heftigen Schäumens durch tropfenweisen Zusatz von Wasser. Der Rückstand wurde nochmals in Wasser aufgelöst und wieder getrocknet, um H_2O_2 vollständig zu entfernen. Der zuletzt völlig farblose Rückstand soll sich schnell und quantitativ in Phenolschwefelsäure lösen, wenn die Verbrennung gut gelungen ist. Danach wurde in üblicher Weise ammoniakalisch gemacht und kolorimetriert. Die Methode ist bequem, sehr schnell und gleichzeitig befriedigend genau. Eine Anzahl Kontrollanalysen wurden so ausgeführt, dass nitratfreie Auszüge (aus in ammoniumhaltigen Lösungen aufgezogenen Pflanzen) mit bekannten NO_3 -Mengen versetzt und nach obigen Vorschriften behandelt wurden. Der

mittlere Fehler der Einzelbestimmung wurde auf $\pm 3.0\%$ berechnet, bei NO_3 -Mengen zwischen 0.010 und 0.002 mmol, was genügend genau ist, da in Versuchen dieser Art die Versuchsausschläge immer gross sein müssen. — Diese vereinfachte Schnellmethode kann natürlich nicht ohne Nachprüfung für andere Objekte empfohlen werden. — Alle Analysen sind in mmol pro 14 Pflanzen ausgedrückt, wenn nicht anders angegeben wird.

Nitrit wurde kolorimetrisch nach Griess-Ilosvay bestimmt. Auf NH_4 wurde nur qualitativ (und immer mit negativem Erfolg) mit dem NESSLER-Reagens geprüft.

In den Pflanzenauszügen wurde auch die Menge reduzierenden Zuckers ermittelt, und zwar nach einem von T. Philipsen in hiesigem Institut ausgearbeiteten Verfahren, das bei Pflanzenmaterial zuverlässigere Werte gibt als andere parallel damit geprüften Methoden. Es wird an anderer Stelle ausführlich darüber berichtet. Der Zucker wurde als Glukose berechnet und in den Tab. in mmol angegeben.

3. Versuchsergebnisse.

In den Versuchen wurden ermittelt: der Verbrauch von NO_3 , die Bildung von NO_2 , das Pflanzengewicht und der Gehalt an reduzierendem Zucker vor und nach dem Versuch nebst der Transpiration während der Versuchszeit.

Nitrit tritt nur zufällig auf und immer in winzigen Mengen, nicht über 0.001 mmol pro 14 Pflanzen, es konnte deshalb vernachlässigt werden. In gut durchlüfteten Kulturen führt die Verarbeitung des Nitrates direkt zu organischen N und die anorganischen Zwischenstufen werden nicht gespeichert; man kann somit Nitrat-Reduktion gleich -Assimilation setzen.

I. *Die Assimilation des gespeicherten Nitrates.* Um festzustellen wie die Pflanze das Nitrat verwertet, das normal in allen Teilen gespeichert wird, wurde eine Anzahl Versuche so angestellt, dass nitratführende Pflanzen in aqua dest. gesetzt

wurden, und danach die Abnahme des Nitratgehaltes ermittelt wurde. Um den allgemeinen Verlauf solcher Versuche zu zeigen, wird in Tab. 1—2 ein Versuch ausführlich mitgeteilt, die übrigen stimmten in den Hauptzügen damit überein.

Die zerlegten Pflanzen nehmen an Gewicht nicht zu, während die intakten schnell wachsen, gleichzeitig nimmt der KH-Gehalt dieser Pflanzen ab; in den abgeschnittenen Blättern dagegen wurde — wie auch zu erwarten war — KH-Zunahme beobachtet.

Hinsichts der Nitratassimilation ist offenbar, dass Blätter und Wurzeln beide Nitrat assimilieren, und zwar die Blätter schneller als die Wurzeln, gleichgültig ob man die absolute Menge oder die relative in % der zur Verfügung stehenden oder im Verhältnis zum Frischgewicht (in der Tabelle nicht

Tab. 1—2.

Alter der Pflanzen: 19 Tage. Versuchsplan: 2 Tage in aqua dest. oder KNO_3 1/400-m, Belichtung.

Tab. 1. *Frischgewicht g und Glukose mmol pro 14 Pflanzen.*

Behandlung	Frischgewicht				Glukose			
	Vor dem Versuch		Nach dem Versuch		Vor dem Versuch		Nach dem Versuch	
	Wurzel	Blatt	Wurzel	Blatt	Wurzel	Blatt	Wurzel	Blatt
A. Aqua dest.								
Intakte Pflanzen . .	1.77	3.76	2.24	4.09	0.058	0.219	0.058	0.141
Abgeschnittene Wurzeln	1.90	×	1.92	×	0.052	×	0.040	×
Abgeschnittene Blätter	×	3.63	×	3.85	×	0.184	×	0.225
B. KNO_3 1/400-m								
Intakte Pflanzen . .	1.70	3.86	2.42	4.57	0.053	0.190	0.047	0.154
Abgeschnittene Wurzeln	2.09	×	2.10	×	0.055	×	0.037	×
Abgeschnittene Blätter	×	3.90	×	3.75	×	0.206	×	0.229

Tab. 2. *Nitrat mmol pro 14 Pflanzen.* Die reduzierte Menge ist teils in mmol pro 14 Pflanzen berechnet teils in % der jeweils zur Verfügung stehenden Menge. In B also in % der anfangs vorhandenen + aufgenommenen Menge.

Behandlung	Vor dem Versuch		Aufge- nom- men	Nach dem Versuch		Reduziert	
	Wurzel	Blatt		Wurzel	Blatt	mmol	%
A. Aqua dest.							
Intakte Pflanzen . .	0.084	0.044	—	0.037	0.037	0.054	42
Abgeschnittene Wur- zeln	0.089	×	—	0.078	×	0.011	12
Abgeschnittene Blätter	×	0.051	—	×	0.022	0.029	57
B. KNO ₃ 1/400-m							
Intakte Pflanzen . .	0.063	0.027	0.332	0.083	0.103	0.236	56
Abgeschnittene Wur- zeln	0.083	×	0.063	0.110	×	0.036	25
Abgeschnittene Blätter	×	0.040	0.030	×	0.025	0.045	64

angegeben) berechnet. Ferner geht aus Tab. 2 A hervor, dass die abgeschnittenen Teile zusammen weniger Nitrat verarbeiten als die intakten Pflanzen. Zunächst würde man denken, dass in den isolierten Teilen Störungen auftreten, die die Assimilation herabsetzen, z. B. eine unterbrochene KH-Zufuhr in die abgeschnittenen Wurzeln. Ein Vergleich zwischen Tab. 2 A und B zeigt aber, dass in den isolierten Wurzeln in A das Reduktionsvermögen bei weitem nicht ausgenutzt ist, sie vermögen die dreifache NO₃-Menge zu verarbeiten.

Eine andere Möglichkeit ist auch wahrscheinlicher. Gehen wir davon aus dass in A die intakten und isolierten Wurzeln gleichviel assimilieren, so können wir folgende Schätzung durchführen. 0.011 mmol werden in den Wurzeln gebunden, in den intakten nimmt aber der Gehalt um 0.047 mmol ab, 0.031 mmol werden also aus den Wurzeln in die Blätter geleitet. Das solch eine Wegleitung aus den Wurzeln wirklich

vorkommt, wird unten eindeutig gezeigt. Die verfügbare NO_3 -Menge in den Blättern ist also während des ganzen Versuches nicht nur die ursprünglichen 0,044 mmol sondern $0.044 + 0.036 = 0.080$ mmol. Nehmen wir auch für die Blätter an, dass die prozentuelle Assimilation gleich der der isolierten Blätter ist (57 %), so entspricht das 0.046 mmol; insgesamt für die ganze Pflanze ergibt sich eine berechnete Reduktion von $0.011 + 0.046 = 0.057$ mmol gegen die tatsächlich gefundene von 0.054. Die Berechnung ist natürlich sehr summarisch, sie zeigt jedoch, dass die grössere Assimilation in den intakten Pflanzen damit erklärt werden kann, dass NO_3 aus den langsam assimilierenden Wurzeln in die schneller assimilierenden Blätter weggeleitet wird.

Die Berechtigung dieser Annahme geht aus einem Vergleich mit Tab. 3 A hervor. Die ursprüngliche NO_3 -Menge in den Blättern ist hier fünffach höher als in Tab. 2, und das aus den Wurzeln zugeführte NO_3 — das auf etwa 0.040—0.050 mmol geschätzt werden kann — bedeutet sehr wenig. Wir finden auch hier, dass die Assimilation in den isolierten Teilen zusammen gar nicht niedriger sondern um etwa 20 % höher als in den intakten Pflanzen ist. — Die schnellere Assimilation in den Blättern ist auch hier ersichtlich.

Bei sehr niedrigem Nitratgehalt geht die Assimilation sehr langsam, um schliesslich vollkommen aufzuhören; ein Beispiel dafür wird in Tab. 4 mitgeteilt. Die Tabelle ist vor allem angeführt, um die Aufwärtsbewegung des Nitrates zu zeigen; sie tritt in diesem Falle sehr schön zu Tage, weil die Nitratbindung fehlt, (weitere Beispiele hierfür werden unten beigebracht).

In Tab. 5 sind 5 Versuche dieser Art zusammengestellt worden. Sie sind nach abnehmendem ursprünglichem NO_3 -Gehalt geordnet. Nur die Werte für die intakten Pflanzen sind aufgenommen. Am meisten fällt auf dass in jedem Versuch der Nitratgehalt der Wurzeln schnell abnimmt, während der der Blätter mehr konstant ist. Wie oben gezeigt wurde, kann dies doch nicht so gedeutet werden, dass die Assimila-

Tab. 3.

Alter der Pflanzen: 14 Tage. Vorbehandlung: 4 Tage in Nährlösung mit NO_3 1.100-m (nitratreiche Pflanzen) oder derselben Lösung ohne NO_3 (nitratfreie Pflanzen). Versuchsplan: 2 Tage in aqua dest. (die nitratreichen Pflanzen) oder KNO_3 1.400-m (die nitratfreien), Belichtung. *Nitrat mmol pro 14 Pflanzen.*

Behandlung	Vor dem Versuch		Aufgenommen	Nach dem Versuch		Reduziert	
	Wurzel	Blatt		Wurzel	Blatt	mmol	%
A. Nitratreiche Pflanzen in aqua dest.							
Intakte Pflanzen . .	0.214	0.248	—	0.181	0.226	0.105	23
Abgeschnittene Wurzeln	0.196	×	—	0.156	×	0.040	20
Abgeschnittene Blätter	×	0.240	—	×	0.156	0.084	35
B. Nitratfreie Pflanzen in KNO ₃ 1.400-m							
Intakte Pflanzen . .	—	—	0.362	0.063	0.054	0.245	68
Abgeschnittene Wurzeln	—	—	0.208	0.159	×	0.049	24
Abgeschnittene Blätter	—	—	0.028	×	0.010	0.018	64

tion vorwiegend in den Wurzeln vor sich geht, sie ist gerade schneller in den Blättern, das verschwundene Nitrat wird aber fortwährend von unten her ersetzt. Aus der Tatsache, dass die Nitratmenge der Blätter fast konstant ist, könnte man veranlasst werden den Schluss zu ziehen, dass das Nitrat eben während der Aufwärtsbewegung verbraucht wird. Dass dies nicht zutrifft zeigt das Verhalten der isolierten Blätter in Tab. 2 und 3 — mit Assimilation, ohne Nitratzufuhr — verglichen mit Tab. 4, bei denen ungeachtet der Aufwärtsbewegung des Nitrates keine Reduktion erfolgt.

Die bisher mitgeteilten Versuche wurden alle im Licht ausgeführt. Im Dunkeln erhält man meistens dagegen prak-

Tab. 4.

Alter der Pflanzen: 10 Tage. Versuchsplan: 2 Tage in aqua dest. mit und ohne Belichtung. Nitrat mmol pro 14 Pflanzen.

Behandlung	Vor dem Versuch			Nach dem Versuch		
	Wurzel	Blatt	Summe	Wurzel	Blatt	Summe
A. Belichtet						
Intakte Pflanzen . .	0.026	0.050	0.076	0.014	0.063	0.077
Abgeschnittene Wurzeln	0.020	×	0.020	0.024	×	0.024
Abgeschnittene Blätter	×	0.062	0.062	×	0.065	0.065
B. Unbelichtet						
Intakte Pflanzen . .	0.024	0.056	0.080	0.019	0.058	0.077
Abgeschnittene Wurzeln	0.024	×	0.024	0.025	×	0.025
Abgeschnittene Blätter	×	0.059	0.059	×	0.058	0.058

tisch keine Assimilation des gespeicherten Nitrates. Nur zwei Versuche werden mitgeteilt um diesen Befund zu veranschaulichen. In Tab. 6 wird ein Versuch mit niedrigem anfänglichem Nitratgehalt beschrieben; in 6 A kommt die Aufwärtsleitung des Nitrates gut zum Vorschein. Bei höherem Gehalt (Tab. 7) wird ebenfalls kein Nitrat reduziert; in diesem speziellen Falle finden wir auch keine Umlagerung des Nitrates, wahrscheinlich weil der Gehalt in den Blättern schon vom Anfang an sehr hoch war, der der Wurzeln aber verhältnismässig niedrig.

Es soll jedoch nicht behauptet werden, dass die Assimilation unbedingt Licht verlangt, es konnte nämlich in anderen Fällen eine Reduktion auch im Dunkeln beobachtet werden (s. weiter S. 22 f.). Dass im Dunkeln nicht einfach ein KH-Mangel vorliegt, geht daraus hervor, dass der KH-Gehalt nach der kurzen Versuchsdauer nicht auffallend niedrig war und zu Anfang der Versuche natürlich vollkommen normal (s. ferner S. 30). Auch können die Pflanzen in Tab. 7 und 8

Tab. 5.

Zusammenstellung von 5 Versuchen mit nitrathaltigen Pflanzen in aqua dest. Versuchszeit 2 Tage. Belichtung. Nur die Werte für intakte Pflanzen mitgeteilt. *Nitrat mmol pro 14 Pflanzen.*

Vor dem Versuch			Nach dem Versuch			Reduziert
Wurzel	Blatt	Summe	Wurzel	Blatt	Summe	
0.214	0.248	0.462	0.181	0.226	0.357	0.105
0.149	0.240	0.389	0.091	0.231	0.322	0.067
0.089	0.246	0.335	0.058	0.232	0.290	0.045
0.084	0.044	0.128	0.037	0.037	0.074	0.054
0.033	0.069	0.102	0.017	0.052	0.069	0.033

Tab. 6.

Alter der Pflanzen: 18 Tage. Versuchsplan: 2 Tage in aqua dest. oder KNO_3 1/400-m, Dunkeln. *Nitrat mmol pro 14 Pflanzen.*

Behandlung	Vor dem Versuch		Aufgenommenen	Nach dem Versuch		Reduziert	
	Wurzel	Blatt		Wurzel	Blatt	mmol	%
A. Aqua dest.							
Intakte Pflanzen . .	0.038	0.029	—	0.023	0.038	0.006	1)
Abgeschnittene Wurzeln	0.045	×	—	0.042	×	0.003	1)
Abgeschnittene Blätter	×	0.032	—	×	0.022	0.010	
B. KNO_3 1/400-m.							
Intakte Pflanzen . .	0.039	0.030	0.311	0.062	0.135	0.183	52
Abgeschnittene Wurzeln	0.037	×	0.229	0.137	×	0.129	49
Abgeschnittene Blätter	×	0.023	0	×	0.015	0.008	1)

Die Unterschiede fallen innerhalb der Versuchsfehler.

in Verbindung mit der Aufnahme aus dem Nährmedium Nitrat verarbeiten.

II. *Die Assimilation in Verbindung mit Nitrataufnahme.*
Aus Tab. 2, 3, 6 und 7 geht hervor, dass die Pflanzen dasjenige Nitrat, das von aussen her zugeführt wird ungemein viel schneller assimilieren als das gespeicherte. Es werden nicht nur absolut grössere Mengen verarbeitet, sondern auch prozentuell grössere. Besonders geht das aus den Dunkelversuchen hervor, wo die Reduktion des gespeicherten Nitrates ganz sistiert hat, während ein beträchtlicher Teil des eben aufgenommenen Nitrates assimiliert wird.

In den abgeschnittenen Wurzeln ist die Aufnahme durchgehend niedriger als in den intakten Pflanzen, in den isolierten Blättern so gut wie Null. Praktisch genommen nehmen diese nicht mehr Nitrat auf als was passiv dem Transpirationsstrom mitgebracht wird. Eine aktive Ionenaufnahme fehlt naturgemäss den abgeschnittenen Blättern. — Man findet dagegen, das in den isolierten Wurzeln prozentuell gleich viel wie in den intakten Pflanzen reduziert wird (s. auch Tab. 9). Im Licht aber ist die relative Assimilation viel grösser in den intakten Pflanzen.

Die einzig mögliche Erklärung für diese Befunde ist die folgende: Je nachdem das Nitrat aufgenommen wird, wird es teilweise verarbeitet und der verarbeitete Anteil ist der aufgenommenen Menge proportional. Dieser Process muss ganz an die Wurzeln gebunden sein, sonst wäre die Proportionalität unverständlich; in Tab. 7 B z. B. werden grosse Mengen Nitrat in die Blätter geleitet; findet auch hier eine Assimilation statt, so müssen wir merklich höhere Werte in den intakten Pflanzen erhalten, wenn nicht gleichzeitig die Assimilation in den intakten Wurzeln langsamer vor sich geht als in den isolierten und die Proportionalität nur auf einen Zufall beruht.

In den Lichtversuchen dagegen ist gezeigt worden, dass eine Bindung auch in den Blättern erfolgt. Hier wird auch die prozentuelle Assimilation der intakten Pflanzen viel grösser als bei den abgeschnittenen Wurzeln.

Tab. 7.

Alter der Pflanzen: 10 Tage. Vorbehandlung: 3 Tage in Nährlösung mit KNO_3 1/100-m (nitratreiche Pflanzen) oder in derselben Lösung ohne NO_3 (nitratarme Pflanzen). Versuchsplan: 2 Tage in aqua dest. (nitratreiche Pflanzen) oder KNO_3 1/400-m (nitratarme Pflanzen), Dunkeln. Nitrat mmol pro 14 Pflanzen.

Behandlung	Vor dem Versuch		Aufgenommen	Nach dem Versuch		Reduziert	
	Wurzel	Blatt		Wurzel	Blatt	mmol	%
A. Nitratreiche Pflanzen in aqua dest.							
Intakte Pflanzen . . .	0.049	0.203	—	0.044	0.205	0.003	1)
Abgeschnittene Wurzeln	0.046	×	—	0.051	×	0	
Abgeschnittene Blätter	×	0.183	—	×	0.170	0.013	1)
B. Nitratarme Pflanzen in KNO_3 1/400-m.							
Intakte Pflanzen . .	0	0.024	0.237	0.058	0.140	0.063	26
Abgeschnittene Wurzeln	0	×	0.084	0.067	×	0.017	20
Abgeschnittene Blätter	×	0.023	0.015	×	0.036	0.002	1)

Noch ein Beispiel für die konstante prozentuelle Assimilation im Dunkeln liefert Tab. 8, in der nur der niedrigste Wert abweicht. Im übrigen ist die Assimilationsgeschwindigkeit konstant, trotzdem die Aufnahme auf sehr hohe Werte ansteigt.

Es ist jedoch nicht anzunehmen, dass diese Assimilation in den Wurzeln auf irgendeine Weise direkt mit dem Aufnahmemechanismus verknüpft ist. Isolierte Wurzeln verlieren allmählich ihr Assimilationsvermögen, wenn sie mit grossen Nitratmengen gespeist werden, obwohl die Aufnahme fortgehen kann. Vgl. Tab. 9, wo wir dieselbe prozentuelle Assimilation

1) Die Unterschiede fallen innerhalb der Versuchsfehler.

Tab. 8.

Alter der Pflanzen: 12 Tage. Versuchsplan: 4. Tage in KNO_3 verschiedener Konzentrationen, Dunkeln. Die Pflanzen anfangs nitratfrei. Nitrat mmol pro 30 Pflanzen.

Behandlung	Aufge- nommen	Nach dem Versuch		Reduziert	
		Wurzel	Blatt	mmol	%
Nach 2 Tagen in					
KNO ₃ 1 2000-m	0.040	0.025	0.012	0.003	1)
1 500	0.091	0.025	0.011	0.055	60
1 100	0.298	0.038	0.103	0.157	53
Nach 4 Tagen in					
KNO ₃ 1 2000-m	0.057	0.019	0.015	0.023	40
1 500	0.132	0.035	0.036	0.061	46
1 100	0.421	0.068	0.182	0.171	41

in ganzen Pflanzen und isolierten Wurzeln bei der niedrigerem NO_3 -Gabe finden. In der höheren Konzentration wird dagegen deren Assimilationsvermögen vollkommen ausgenutzt.

Es empfiehlt sich, noch einmal eine Fehlerquelle zu erörtern, nämlich die Gefahr einer Infektion der Wurzeln. Der getroffenen Vorsichtsmassen ungeachtet ist natürlich eine Bakterieninfektion an den Wurzeloberflächen denkbar. Dadurch kann auch Nitrat der Lösung entzogen werden, was dann als eine Assimilation durch die Pflanzen ausgewertet wird. Dass diese Möglichkeit nicht besteht geht aus den Versuchen mit isolierten Wurzeln hervor; diese und die intakten wurden unter identischen Bedingungen gehalten und die Infektionsmöglichkeiten beider sind auch dieselben. Nichtsdestoweniger verbrauchen die intakten Pflanzen beträchtlich mehr Nitrat als die isolierten Wurzeln. Wenn dazu noch ein konstanter Anteil des aus der Lösungen verschwundenen Nitrates in beiden Fällen in den Pflanzen auftritt, ist die Möglichkeit so gut wie ausgeschlossen,

¹⁾ Der Unterschied liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Tab. 9.

Alter der Pflanzen: 17 Tage. Versuchsplan: 2 Tage in KNO_3 1/1000 bzw. 1/200-m, Dunkeln. Nitrat mmol pro 14 Pflanzen.

Behandlung	Vor dem Versuch	Aufgenommen	Nach dem Versuch	Reduziert	
				mmol	%
A. In KNO_3 1/1000-m					
Intakte Pflanzen . . .	0.051	0.150	0.138	0.003	31
Abgeschnittene Wurzeln	0	0.065	0.045	0.020	29
B. In KNO_3 1/200-m					
Intakte Pflanzen . .	0.025	0.323	0.247	0.101	29
Abgeschnittene Wurzeln	0	0.128	0.106	0.022	17

Tab. 10.

Alter der Pflanzen: 44 Tage. Die vier Behandlungen folgten nacheinander für ein grosses Material, wovon nach jeder Behandlung ein Teil analysiert wurde (vgl. Text). Nitrat mmol pro 13 Pflanzen.

Behandlung	Vor der Behandlung	Aufgenommen	Nach der Behandlung	Reduziert
Zuerst 1 Tag in KNO_3 1/400-m im Dunkeln	0.151	0.072	0.218	0.005
Dann 2 Tage in KNO_3 belichtet	0.218	0.069	0.244	0.043
Dann 1 Tag in aqua dest. im Dunkeln	0.244	—	0.246	0
Zuletzt 2 Tage in aqua dest. belichtet	0.246	—	0.242	0

dass Bakterien in nennenswertem Grad an der Nitratassimilation beteiligt sind.

In Versuchen, die mit älteren, sehr verhungerten Pflanzen vorgenommen wurden, wurde ein etwas anderes Bild erhalten.

Tab. 11.

Alter der Pflanzen: 44 Tage. Versuchsplan wie in Tab. 10.
Nitrat mmol pro 14 Pflanzen.

Behandlung	Vor der Behandlung	Aufgenommen	Nach der Behandlung	Reduziert
Zuerst 4 Stunden in aqua dest. belichtet, dann 20 Stunden in KNO_3 1.400-m im Dunkeln .	0.111	0.122	0.208	0.025
Dann 1 Tag in KNO_3 im Dunkeln	0.208	0.140	0.347	0
Dann 1 Tag in KNO_3 belichtet	0.347	0.058	0.307	0.098
Zuletzt 1 Tag in aqua dest. belichtet	0.307	—	0.305	0

In Tab. 10 wird ein Versuch wiedergegeben, der — nur mit intakten Pflanzen — so angestellt wurde, dass diese verschiedenen nacheinander folgenden Behandlungen ausgesetzt wurden. Nach jeder Behandlung wurden 4×14 Pflanzen analysiert. Die vier möglichen Kombinationen von Licht — Dunkeln und mit — ohne Nitratzusatz wurden geprüft. Wir finden, dass die Assimilation nur in einem Falle vor sich geht und zwar bei Belichtung mit gleichzeitiger Nitratzufuhr von aussen her. Im gegensatz zu den jüngeren KH-reicheren Pflanzen wird hier kein Nitrat bei Aufnahme im Dunkeln assimiliert, ebenso nicht gespeichertes Nitrat im Licht.

Dass auch in diesem Fall nicht von einer direkten Einwirkung des Lichtes auf die Assimilation die Rede ist, geht aus dem Versuch Tab. 11 hervor, der mit gleichartigen Pflanzen ausgeführt wurde. Wenn Pflanzen aus Belichtung und aqua dest. in KNO_3 -Lösung im Dunkeln überführt werden, wird sofort eine Assimilation als Nachwirkung der Belichtung erhalten; diese hört aber bei längerem Aufenthalt im Dunkeln auf, wird nachträglich belichtet fängt die Assimilation wieder an. Ohne Nitratzufuhr von aussen her, wird aber — wie im vorigen Versuch — auch bei Belichtung keine Assimilation erhalten.

4. Der allgemeine Verlauf der Nitratbindung.

Auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials kann man sich folgendes Bild der Nitratassimilation machen.

Das aus dem Boden aufgenommene Nitrat wird zu 30—50 % sofort im Dunkeln in den Wurzeln reduziert und in organischen N überführt, ohne dass die anorganischen Zwischenstufen zum Vorschein kommen. Das übriggebliebene Nitrat wird in die Blätter geleitet, wo es allmählich assimiliert wird — vor allem bei Belichtung, im Dunkeln aber langsamer oder gar nicht. Wenn die Nitratzufuhr von aussen her aufhört, verarmen die Wurzeln an NO_3 , weniger durch Assimilation, als hauptsächlich durch Wanderung aufwärts in die Blätter.

Die Assimilation in den Blättern.

Nach DITTRICH (1930) wird in nitratspeichernden Pflanzen die Assimilation durch Kohlenhydratmangel begrenzt, bei reichlicher KH-Zufuhr wird auch das gespeicherte Nitrat der Blätter verbraucht. Es lässt sich auch unschwer zeigen, dass in sehr verhungerten Pflanzen die Assimilation bis auf Null herabsinkt; wie man sich auch den Verlauf der NO_3 -Bindung denkt, muss immer die Beteiligung N-freier Reservestoffe vorausgesetzt werden. Die Beziehung zwischen der Assimilation des gespeicherten Nitrates und dem KH-Gehalt geht aus Tab. 13 hervor.

Es muss an dieser Stelle die Bedeutung der ermittelten »Glukose«-Werte mit einigen Worten erörtert werden. In den Kochouszügen erhält man hauptsächlich nur die in der Pflanze vorhandenen löslichen KH (namentlich Glukose), die Hydrolyse höherer KH (Stärke) ist sehr gering. Die Glukosewerte drücken somit keineswegs den gesamten KH-Vorrat der Pflanze aus; andererseits weiss man nicht, wieviel der gesamten Menge wirklich durch die Nitratassimilation ausgenutzt werden kann. Man kann folglich die Glukosewerte nicht als Mass für die absolute Menge der zur Verfügung stehenden KH verwenden, mit gleichförmigem Pflanzenmaterial sind sie jedoch als rela-

tive Ausdrücke dafür brauchbar. In einigen Versuchen wurden nicht nur die wasserlöslichen KH sondern auch die Stärke bestimmt, so z. B. in dem Versuch Tab. 8; die zugehörigen KH-Werte sind in Tab. 12 zusammengestellt worden. Die Wasserauszüge wurden — um Hydrolyse ganz auszuschliessen — in der Kälte durch Zerreiben des Pflanzenmaterials im Mörser und Auswaschen hergestellt, die darauffolgende Hydrolyse durch Kochen während 30 Min. mit 1-n HCl vorgenommen. Auch die höheren KH sind in der Tabelle als Hexose berechnet. Man sieht, dass durch die Nitrataassimilation im Dunkeln in erster Linie der Glukosevorrat verbraucht wird, es scheint deshalb berechtigt, die Glukosegehalte als Indizes des Ernährungszustandes zu verwenden, auch wenn sie keinesfalls die einzige KH-Reserve darstellen.

In den Lichtversuchen (Tab. 13) finden wir eine enge Beziehung zwischen NO_3 -Assimilation und Glukosegehalt, wenn man nämlich nicht die absoluten Mengen an assimiliertem Nitrat, sondern die Assimilationsgeschwindigkeit (in % berechnet) berücksichtigt. Auch bei guter KH-Versorgung wird die Assimilation durch die Kohlenhydrat- und Nitratkonzentrationen der Blätter bestimmt. Im Dunkeln aber wird eine Assimilation überhaupt nur bei gleichzeitig hohen KH- und NO_3 -Gehalten erhalten. Bei hohem Glukosegehalt und Mangel an NO_3 konnte — ebenso wie wenn das umgekehrte Verhältnis vorlag — keine Assimilation mit Sicherheit nachgewiesen werden. Ein KH-Gehalt, der, mit einer hohen NO_3 -Konzentration verknüpft, eine lebhafte Assimilation hervorrufen kann, gibt bei niedrigeren Nitratgehalte Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass *in den Blättern der KH-Gehalt die Assimilation begrenzt*, die Ansicht Dittrichs besteht also zu Recht. Wie ist aber das eigentümliche Verhalten der Dunkelversuche zu erklären? Man könnte sich zunächst denken, dass die Lichtwirkung durch eine verbesserte KH-Zufuhr — infolge der Photosynthese — zu erklären sei. Zum Teil dürfte das auch zutreffen. Aus den Lichtversuchen geht jedoch hervor,

dass auch die vorrätigen KH für die Assimilation ausgenutzt werden können. Jene Annahme genügt also nicht, um zu erklären, dass im Dunkeln eine gewisse hohe Nitratkonzentration vorhanden sein muss, um überhaupt eine Assimilation zu ermöglichen. Auch wenn hinreichend KH vorhanden ist, geht die Assimilation im Licht schneller als im Dunkeln vor sich, falls die Nitratkonzentration niedrig ist. Dies muss so gedeutet werden, dass das Nitrat, bei sehr niedrigen Gehalten, an solchen Orten gespeichert wird, wo keine Assimilation vorstatten gehen kann, z. B. dadurch dass NO_3 und KH örtlich getrennt sind.

Damit stimmt die öfters gemachte Beobachtung gut überein, dass die letzten Spuren des gespeicherten Nitrates sehr schwer zu entfernen sind (vgl. u. a. NIGHTINGALE, 1937 S. 138). Aus meinem eigenen Material seien folgende Zahlen angeführt: 4 Tage alte Keimlinge, die mit Nährlösung + KNO_3 1/100-n gespeist wurden, enthielten nach 3 Tagen Aufenthalt darin 0.050 mmol NO_3 in den Wurzeln, 0.124 in den Blättern und 0.037 i den Körnern. Sie wurden alsdann in vollständige Nährlösungen ohne Nitrat überführt und im Gewächshaus bei guter Belichtung und überhaupt den günstigsten Assimilationsbedingungen gehalten. Nach weiteren 6 Tagen, wenn das Pflanzengewicht auf etwa das doppelte gestiegen war, enthielten die Keimlinge noch 0.035 mmol NO_3 in den oberirdischen Teilen und in den Wurzeln 0.012 mmol. Nur die Körner waren zu dieser Zeit vollkommen NO_3 -frei geworden. Mit älteren Pflanzen wurde folgendes Bild erhalten. 25 Tage alte — nitratreiche — Pflanzen wurden ohne NO_3 in Gewächshaus gehalten. Die Pflanzen enthielten am Anfang in den Wurzeln 0.062 mmol, in den Blattscheiden und den verhältnismässig unansehnlichen Stengeln 0.110 nebst in den Blattspreiten 0.260 mmol NO_3 . Nach 14 Tagen ergab sich die Werte 0 für Wurzeln, 0.018 für Blattscheiden und 0.052 für die Spreiten. Der Pflanzengewicht war von 6.1 auf 8.7 g pro 14 Pflanzen gestiegen. Die absolut grösste Nitratmenge ist also immer in den Blattspreiten gespeichert; unter Berücksichtigung der Gewichte

der Teile finden wir aber dass die NO_3 -Konzentrationen in Spreiten und Scheiden einander gleichen Schritt halten, von 0.078 mmol pro g in den Scheiden und 0.083 in den Spreiten sinken die Werte bis auf 0.009 bzw. 0.012 mmol pro g. — Zwischen älteren und jüngeren Teilen besteht aber ein auffallender Unterschied. An einem anderen, ähnlichen Material wurden qualitative Prüfungen — mittels Diphenylamins unter dem Mikroskop — an Blattscheiden und Spreiten verschiedenen Alters unternommen. Es erwies sich, dass in den drei ältesten Blättern und Blattscheiden positive Reaktion von Scheidenbasis bis zur Blattspitze erhalten wurde, im vierten Blatt aber, dass sich nach der Übertragung in aqua dest. entfaltet hatte, fiel die Probe negativ aus, in der zugehörigen Blattscheide wurde in einigen Fällen positive in anderen negative Reaktion erhalten. Die Nitratspeicherung findet also in den älteren vollausgebildeten Teilen statt. Es ist einleuchtend, dass es diese festgehaltenen Nitratmengen sind, die leichter im Licht als im Dunkeln verwertet werden. Die Annahme ist nicht unwahrscheinlich, dass durch die lebhafteren Umsetzungen in der Pflanze bei Belichtung (z. B. durch beschleunigte Transpiration) dieses verborgene Nitrat zugänglicher gemacht wird.

Wie es sich auch mit dieser hypothetischen Annahme verhält, ist einleuchtend, dass *die Lichtwirkung indirekt ausgeübt wird — z. T. über die Photosynthese*. Es muss dabei bemerkt werden, dass das benutzte Licht als fast frei von U.V.-Strahlen anzusehen ist. Es kann also auf Grund dieser Versuche nicht entschieden werden, ob eine photochemische Reduktion, wie es DITTRICH (1930) für möglich hält und KOSTYTSCHEW (1926) nebst SOMMER (1936 b) behaupten, vorkommt oder nicht.

Die Assimilation in den Wurzeln.

Ganz anders verhält sich die Dunkelassimilation in den Wurzeln. Eine direkte Abhängigkeit der Assimilationsgeschwindigkeit von dem KH-Gehalt konnte nicht nachgewiesen werden, weder wenn man mit den absoluten Mengen noch mit den prozentuellen rechnet. Auch gibt es keine Beziehung

zwischen KH-Gehalt und Nitrataufnahme. *Dagegen findet man einen deutlichen Parallelismus zwischen assimiliertem NO_3 und verbrauchtem KH*, wenn man den gesamten KH-Vorrat der ganzen Pflanze berücksichtigt (Tab. 14, Fig. 1). Dies darf jedoch nicht so gedeutet werden, dass die Dunkelassimilation in allen Teilen der Pflanze gleich schnell verläuft, erfahrungs-

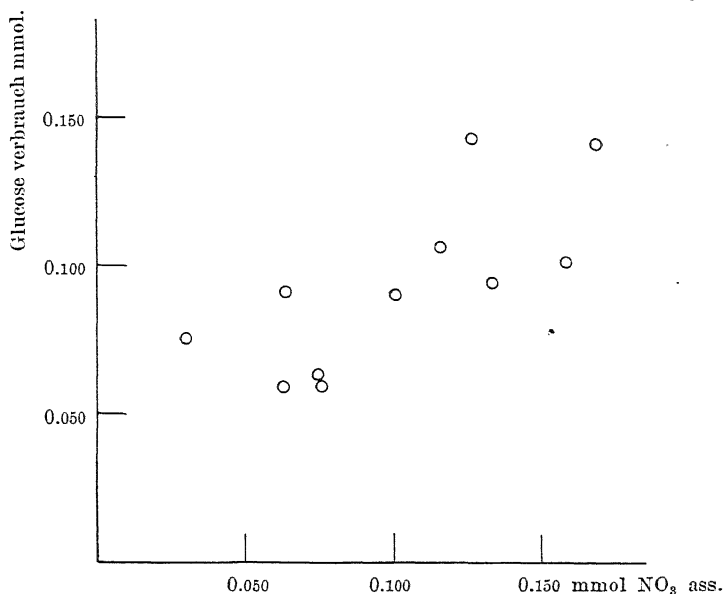


Fig. 1. Der Zusammenhang zwischen assimilierter NO_3 -Menge und Glukoseverbrauch in 11 Dunkelversuchen mit nitratarmen Pflanzen in NO_3 -Lösungen. — Zu Tab. 14.

gemäss wird ein KH-Defizit an einem Orte leicht durch Zufuhr aus den Blättern gedeckt, und die Assimilation im Dunkeln in Verbindung mit Nitrataufnahme ist wie oben gezeigt wurde ganz an die Wurzel geknüpft.

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass eine Mittelkurve durch die Werte eine Neigung haben muss, die einem Verhältnis NO_3 : Glukose = 1—2 entspricht, wenn beide Stoffe in Mol ausgedrückt werden; es deckt sich befriedigend mit dem wahrscheinlichen KH-Verbrauch bei Asparagin- oder Proteinsynthese.

Tab. 12.

Glukose und HCl-hydrolysierbare Kohlenhydrate (als Glukose berechnet) im Versuch Tab. 8. — Absolutwerte in mmol pro 30 Pflanzen. Relativwerte in mmol pro g Frischgewicht.

Behandlung	Wasserauszug					HCl-Hydrolysat				
	pro 30 Pfl.			pro g		pro 30 Pfl.			pro g	
	Wurzel	Blatt	Summe	Wurzel	Blatt	Wurzel	Blatt	Summe	Wurzel	Blatt
Ursprüngliches Material . . .	0.079	0.550	0.629	0.056	0.124	0.150	0.518	0.668	0.107	0.117
Nach 2 Tagen in KNO_3										
1/2000-m . . .	0.047	0.340	0.387	0.034	0.069	0.154	0.400	0.554	0.111	0.081
1/500 . . .	0.043	0.285	0.328	0.028	0.056	0.186	0.443	0.629	0.121	0.090
1/100 . . .	0.037	0.261	0.298	0.023	0.051	0.175	0.457	0.632	0.110	0.089
Nach 4 Tagen in KNO_3										
1/2000-m . . .	0.026	0.181	0.207	0.020	0.037	0.174	0.475	0.649	0.131	0.097
1/500 . . .	0.024	0.157	0.181	0.016	0.031	0.169	0.475	0.644	0.116	0.093
1/100 . . .	0.019	0.141	0.160	0.011	0.026	0.184	0.467	0.651	0.111	0.087

Es war von Bedeutung festzustellen, wie weit der KH-Gehalt herabgesetzt werden kann, ohne dass die Assimilation zum Stillstand kommt; dass sie in völlig verhungerten Pflanzen sistiert, ist einleuchtend. Zu diesem Zweck wurde ein Versuch so ausgeführt, dass Pflanzen während drei Tage in abgestuften NO_3 -Lösungen gehalten wurden (Tab. 15) von $\text{NO}_3 = 0$ (A-Pflanzen) bis 1/100-n (D-Pflanzen). Diese Vorbehandlung wurde im Gewächshaus ausgeführt und die Pflanzen hatten dabei beträchtliche Nitratmengen aufgenommen und assimiliert (Tab. 15). Der KH-Gehalt ging währenddessen bei den höchsten Nitratkonzentrationen deutlich herab (s. Tab. 17 »vor dem Versuch«). Danach wurden alle Pflanzen während 2 Tage in KNO_3 1/400-n gehalten (Tab. 16) und ihre Nitrataufnahme

Tab. 13.

Zusammenstellung von 15 Versuchen mit nitrathaltigen Pflanzen in aqua dest. *Nitrat und Glukose in mmol pro 14 Pflanzen.*

Glukose		Nitrat		
Durchschnitt	Abnahme während des Versuches	Vor dem Versuch	Reduziert	
			mmol	%
<i>Lichtversuche</i>				
0.028	0.020	0.076	0	0
0.042	0.017	0.447	0.052	12
0.101	0.110	0.815	0.046	15
0.169	0.142	0.389	0.067	17
0.183	0.115	0.462	0.105	23
0.202	0.091	0.102	0.033	32
0.238	0.078	0.128	0.054	42
<i>Dunkelversuche</i>				
0.032	0.020	0.080	(0.003	4)
0.033	0.025	0.447	(0.024	5)
0.111	0.054	0.252	(0.003	1)
0.141	0.135	0.412	0.074	18
0.186	0.086	0.129	0.036	28
0.186	0.180	0.402	0.061	15
0.188	0.187	0.067	(0.006	9)
0.203	0.080	0.073	(0.002	3)

Ann. Der durchschnittliche Glukosegehalt bezeichnet Durchschnitt aus den Werten vor und nach dem Versuch. — Die eingeklammerten Werte fallen innerhalb der Versuchsfehler.

und Assimilation ermittelt. Die Aufnahme geht viel langsamer in den nitratreichsten Pflanzen vor sich, was entweder durch den KH-Mangel erklärt werden könnte, oder wahrscheinlicher mit einem verzögernden Einfluss der hohen inneren NO_3 -Konzentration. Diese Pflanzen assimilieren auch absolut geringere

Tab. 14.

Zusammenstellung von 10 Versuchen mit nitratarmen Pflanzen in Nitratlösungen. Versuchszeit 2 Tage. Dunkeln.
Nitrat und Glukose mmol pro 14 Pflanzen.

Nitrat reduziert	Glukoseabnahme
0.080	0.075
0.068	0.059
0.063	0.091
0.075	0.063
0.076	0.059
0.101	0.090
0.116	0.106
0.127	0.143
0.134	0.094
0.158	0.101
0.169	0.141

Tab. 15—17.

Alter der Pflanzen: 15 Tage. Vorbehandlung: 3 Tage in Gewächshaus in Nährlösungen mit variierendem KNO_3 -Zusatz. Danach Versuchsplan: 2 Tage in KNO_3 1/400-m, Dunkeln.

Tab. 15. *Nitrat mmol pro 14 Pflanzen* zugeführt und verbraucht während der Vorbehandlung.

Bezeichnung	NO_3 zugeführt	NO_3 aufgenommen	NO_3 reduziert
A	0	0	0
B	0.187	0.187	0.160
C	0.50	0.50	0.36
D	1.87	1.20	0.81

Tab. 16. *Nitrat mmol pro 14 Pflanzen während des Versuches.*

Pflanzen	Vor dem Versuch		Aufgenommen	Nach dem Versuch		Reduziert	
	Wurzel	Blatt		Wurzel	Blatt	mmol	% ¹⁾
A	0	0	0.352	0.083	0.111	0.148	45
B	0.020	0.007	0.352	0.096	0.114	0.169	45
C	0.093	0.045	0.266	0.112	0.165	0.127	35
D	0.198	0.193	0.110	0.182	0.253	0.116	38

Tab. 17. *Glukose mmol pro g Frischgewicht.*

Pflanzen	Vor dem Versuch		Nach dem Versuch	
	Wurzel	Blatt	Wurzel	Blatt
A	0.023	0.046	0.013	0.019
B	0.018	0.045	0.010	0.014
C	0.014	0.044	0.008	0.011
D	0.011	0.031	0.009	0.010

Nitratmengen. In % der aufgenommenen Mengen berechnet wurde aber in den A-Pflanzen nur 45 % assimiliert, in den nitratreichsten nicht weniger als 100 % (Tab. 16); es ist jedoch kaum wahrscheinlich, dass deren Assimilationsgeschwindigkeit beschleunigt sein kann. Wir wissen indessen (s. S. 17) dass die Assimilation nicht direkt mit der Aufnahme verknüpft ist, die ungemein grossen Mengen an gespeichertem Nitrat in den C- und D-Pflanzen dürften z. T. für die Pflanzen mit denjenigen gleichwertig sein, die während des Versuches aufgenommen werden. Es scheint deshalb berechtigt, die Assimilation in % der gesamten in der Wurzel zur Verfügung ste-

¹⁾ In % der gesamten in der Wurzel zur Verfügung stehenden Menge berechnet (vgl. Text).

henden Menge auszudrücken (Tab. 16). Wir erhalten dabei in allen Fällen dieselbe prozentuelle Assimilation. Die unbedeutend niedrigeren Werte in den C- und D-Pflanzen lassen sich ungezwungen damit erklären, dass ein Teil des gespeicherten Nitrates in solcher Weise vorkommt, dass er der lebhaftesten assimilatorischen Tätigkeit entzogen wird — wie es mit kleineren Nitratmengen immer der Fall ist. Durch diese schnelle Assimilation wird der Glukosevorrat erschöpft (vgl. Tab. 17 »nach dem Versuch« mit entsprechenden Werten Tab. 12, die normalerweise vorkommenden Glukosekonzentrationen entsprechen).

Nichtsdestoweniger geht die Assimilation fast unbehindert fort, es kann somit geschlossen werden, *dass in gewöhnlichen, normal ernährten Pflanzen die KH-Zufuhr in die Wurzel die Dunkelassimilation nicht begrenzt.*

Es ist auf den ersten Blick überraschend, dass der KH-Vorrat die Assimilation in den Blättern, nicht aber in den Wurzeln begrenzt, und dass diese fortgehen kann, wenn jene gleichzeitig aus KH-Mangel sistiert; man kann keinesfalls die unwahrscheinliche Annahme machen, dass der KH-Verbrauch für die NO_3 -Bindung im Blatt grösser ist als in der Wurzel. Die Erklärung geben die oben besprochenen Dunkelversuche (S. 22 f.), die zeigen, dass die Kohlenhydrate der Blätter nicht immer für die Nitratassimilation ausgenutzt werden können, auch wenn sie im Blatt als ganzes in hinreichenden Mengen vorhanden sind.

In den Wurzeln aber muss man sich vorstellen, dass Nitrat und Glukose leichter unter den für eine Assimilation geeigneten Bedingungen zusammenstossen. Nach ECKERSON (1924) sollen diese Bedingungen besonders im Phloem und benachbarten Geweben erfüllt werden, nach NIGHTINGALE (1936) soll die Assimilation vorwiegend in meristematischen Teilen stattfinden. Beiläufig kann bemerkt werden, dass im vorliegenden Material, die Vegetationspunkte der Wurzeln auch in nitratreichen Pflanzen vollkommen nitratfrei waren, wie aus qualitativen mikroskopischen Prüfungen mit Diphenyl-

amin hervorging, i. ü. konnte es in allen Teilen nachgewiesen werden, in der Streckungszone jedoch nur mit Schwierigkeit. Aus der leichten Verwertung des Nitrates in Verbindung mit der Aufnahme aus dem Nährmedium kann geschlossen werden, dass *die Assimilation in peripheren oder oberflächlichen Teilen der Wurzeln vor sich gehen muss*, das gespeicherte Nitrat, das weniger zugänglich ist, wird wahrscheinlich in höheren Teilen angesammelt. Nitratarme oder -freie Pflanzen nehmen bekanntlich Nitrat sehr energisch auf, auch wenn es nur kurze Zeit dargeboten wird. Wurden solche Pflanzen in KNO_3 1/100-m gesetzt, so ergab sich dass NO_3 erst nach $2\frac{1}{2}$ Stunden in den Wurzeln mit Sicherheit nachweisbar war. Es trat dann im Cortex der Wurzelhaarzone auf. Dies zeigt, dass das Nitrat anfänglich sofort nach dem Eintritt vollständig verbraucht wird, erst bei andauernder Aufnahme allmählich gespeichert. Von der Wurzelhaarzone aus verbreitet sich das Nitrat in höher gelegene Teile des Cortex und trat nach 3 Stunden in der Stele auf. Von Interesse in diesem Zusammenhang ist die Angabe NIGHTINGALE (1937 S. 139 f.) dass das pH der Aussenlösung mehr die Assimilations- als die Aufnahme-geschwindigkeit des NO_3 beeinflussen soll. Falls diese Deutung richtig ist, muss dies auch bedeuten, dass die Assimilation oberflächlich in naher Verbindung mit der Aufnahme stattfindet, weil die direkte Einwirkung des Aussen-pH auf die Reaktion im Innern der Pflanze weiter nach innen allmählich abklingt.

Es ist einleuchtend, dass die Nitratassimilation in Wurzeln und Blättern sich wesentlich verschieden gegen u. a. Licht und Kohlenhydrate verhält. In der obenstehenden Besprechung wurde ein Versuch gemacht, diesen Unterschied zu erklären, unter der Voraussetzung, dass der Mechanismus der Assimilation in allen Fällen derselbe ist. Die Diskussion zeigt auch, dass mit gewissen Annahmen solch eine Erklärung möglich ist. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass die Einheit-

lichkeit der Nitrataassimilation nie bewiesen wurde. Es ist gar nicht ausgeschlossen, dass sie, unter den sehr verschiedenen physiologischen und ökologischen Bedingungen, die in Wurzeln und Blättern vorliegen, verschiedenen Linien entlang verlaufen kann.

5. Zusammenfassung.

Die Nitrataassimilation junger (10–20 Tage alter) Weizenpflanzen wurde verfolgt, um in erster Linie den Ort der Nitratabindung festzustellen.

Das aus dem Boden aufgenommene Nitrat wird unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen (Gewächshausmaterial bei 20° und konstanter Belichtung geprüft) zu 30–50 % sofort nach dem Eintritt in die Wurzel assimiliert. Dieser Prozess muss oberflächlich oder in peripheren Teilen der Wurzel verlaufen und selbstverständlich bei völliger Dunkelheit. Er ist jedoch nicht direkt mit dem Aufnahmenmechanismus verknüpft. Durch die Assimilation von 1 mol NO_3 wird etwa 0.5–1 mol Hexose (Glukose) verbraucht. Der Glukosevorrat der Wurzel kann auf diese Weise fast vollständig erschöpft werden, ohne dass die Geschwindigkeit der Assimilation merklich herabgesetzt wird. In normal vollernährten Pflanzen wirkt der KH-Gehalt der Wurzel auf die Assimilation nicht begrenzend ein.

Ohne Nitratzufuhr von aussen her hört die Assimilation in der Wurzel fast auf, der Gehalt an NO_3 sinkt nichtsdestoweniger, dadurch dass es aufwärts in die Blätter geführt wird.

Das von den Wurzeln an die oberirdischen Teile abgegebene Nitrat wird dort gespeichert und auch allmählich assimiliert. Diese Assimilation verläuft fast nur bei Belichtung (sichtbares Licht, U.V.-Licht wurde nicht geprüft) im Dunkeln langsamer oder gar nicht; sie wird durch den KH-Gehalt begrenzt, auch wenn dieser hohe Werte annimmt. Die Einwirkung des Lichtes erfolgt offenbar nur indirekt, primär so dass die KH-Zufuhr durch die Photosynthese verbessert wird. Eine Nebenwirkung

des Lichtes wird vorläufig so gedeutet, dass das Nitrat zum Teil an Orten gespeichert wird, wo eine Assimilation nicht vonstatten gehen kann, dieses NO_3 wird durch die lebhafteren Umsetzungen (z. B. Stoffbewegungen) im Lichte für die Assimilation zugänglich gemacht.

Sammanfattning.

Föreliggande arbete utfördes för att i första hand fastställa platsen för nitratassimilationen i en nitratsamlande växt. I samband härmed har även berörts nitratbindningens beroende av belysning och kolhydrattillgång.

Som försöksväxt valdes unga — 10—20 dygn gamla — veteplantor. För kultur- och analysmetoder redogöres i kap. 2. Försöksresultaten, som framlagts i kap. 3, ge vid handen, att assimilationen försiggår både i rötter och ovanjordiska delar, ehuru icke samma betingelser begränsa hastigheten av den i de olika delarna. Gången av nitratets upptagning och assimilation, som utförligt diskuteras i kap. 4, kan i korthet framställas på följande sätt.

Det nitrat, som av rötterna tages upp ur näringsmediet, reduceras under de givna försöksbetingelserna — växthusmaterial, prövat vid 20° — till 30 à 50 % redan i roten och överföres i organiskt kväve, utan att det vid god O_2 -tillgång uppträder några oorganiska mellanprodukter (HNO_2 eller NH_3). Denna nitratassimilation förlöper självfallet helt i mörker och under förbrukning av rotens lagrade kolhydrat (glykos). För reduktionen och assimilationen av 1 mol NO_3 åtgår 0.5—1 mol glykos, vilket nöjaktigt överensstämmer med den väntade förbrukningen vid asparagin- eller proteinsyntes. Härigenom kan vid ihållande stark NO_3 -tillförsel rotens KH-förråd nästan helt uttömmas, utan att hastigheten av assimilationen märkbart påverkas. Under normala betingelser är KH-halten i roten ej begränsande faktor för NO_3 -bindningen. — Nitratassimilationen i rötterna synes ej vara direkt förbunden med själva absorptionsmekanismen, ehuru det finnes skäl att antaga, att

den äger rum ytligt eller i perifera delar av roten och i nära anslutning till upptagningen ur yttermediet.

Utan nitrattillförsel utifrån avstannar assimilationen i rötterna nästan helt, nitrathalten sjunker dock och kan till slut närma sig noll, genom att nitraten transporteras upp till de ovanjordiska delarna, där det lagras och under vissa betingelser även assimileras.

Denna nitratabindning äger rum framför allt i belysning (synligt ljus, U.V.-ljus prövades ej), i mörker långsammare eller ej alls. Assimilationshastigheten begränsas av kolhydrattillgången även då denna är riklig. Belysningens betydelse är ej endast att via fotosyntesen förbättra KH-tillgången; en biverkan har preliminärt tolkats så, att genom den i ljus livligare ämnesomsättningen (t. ex. transpirationen) det lagrade nitraten göres tillgängligt för assimilationen, eljest lagras det på sådana platser, där en assimilation ej kan äga rum, ehuru möjligheterna därför kunna föreligga på annat håll i växten. — Inga fakta ha framkommit, som nödvändiggjöra antagandet av en fotokemisk nitratabindning.

Att nitratabindningen i blad och rötter förhåller sig olika gentemot KH och belysning behöver ej betyda att det fysiologiska förloppet ej är detsamma i båda fallen; å andra sidan är möjligheten icke utesluten att assimilationen kan följa olika vägar i växten. Arbetena komma att fortsätta på denna punkt.

Undersökningen har bekostats genom ett anslag från K. Lantbruksakademien.

Literatur.

- BURSTRÖM, H., 1934, Über antagonistische Erscheinungen bei der Kationenaufnahme des Hafers. — Sv. Bot. Tidskr., 28.
- DAVIDSON, O. W., CLARK, H. E. & SHIVE, J. W., 1935, Preparation of aqueous extracts of soluble nitrogen from plant tissues. — Pl. Phys., 9.
- DAVIDSON, O. W. & SHIVE, J. W., 1934, The influence of the hydrogen ion concentration of the culture solution upon the absorption and assimilation of nitrate and ammonium nitrogen by peach trees grown in sand cultures. — Soil. Sci., 37.
- DITTRICH, W., 1930, Zur Physiologie des Nitratumsatzes in höheren Pflanzen (unter besonderer Berücksichtigung der Nitratspeicherung). — Planta, 12.
- DONEEN, L. D., 1934, Method for the preparation of green plant material for the extraction of juices. — Pl. Phys., 9.
- ECKERSON, S., 1924, Protein synthesis by plants. — Bot. Gaz., 77.
- , 1931 *a*, Seasonal distribution of reductase in the various organs of an apple tree. — Contr. Boyce Thomps. Inst., 3.
- , 1931 *b*, Influence of phosphorus deficiency on metabolism of the tomato. — Ebenda, 3.
- , 1932, Conditions affecting nitrate reduction by plants. — Ebenda, 4.
- HIBBARD, A. D., 1936, Modification of Eckerson method for determining nitrate reductase. — Pl. Phys., 11.
- KOSTYTSCHEW, S., 1926, Lehrbuch der Pflanzenphysiologie I. Berlin.
- NIGHTINGALE, G. T. & SCHERMERHORN, L. G., 1928 *a*, Nitrate assimilation by Asparagus in the absence of light. — N. J. Agr. Exp. St. Bull., 476.
- & ROBBINS, W. R., 1928 *b*, Some phases of nitrogen metabolism in *Polyanthus narcissus*. — Ebenda, 472.
- , SCHERMERHORN, L. G. & ROBBINS, W. R., 1932, Effects of sulphur deficiency on metabolism in tomato. — Pl. Phys., 4.
- & BLAKE, M. A., 1934 *a*, Effects of temperature on the growth and metabolism of Elberta peach trees with notes on the growth responses of other varieties. — N. J. Agr. Exp. St. Bull., 567.
- & —, 1934 *b*, Effects of temperature on the growth and composition of Stagman and Baldwin apple trees. — Ebenda, 566.
- , 1924 *c*, Ammonium and nitrate nutrition of dormant and delicious apple trees at 48° F. — Bot. Gaz., 95.
- , 1935, Effects of temperature on growth, anatomy, and metabolism of apple and peach roots. — Ebenda, 96.
- & FARNHAM, R. B., 1936, Effects of nutrient concentrations on anatomy, metabolism, and bud abscission of sweet pea. — Ebenda, 97.
- , 1937, The nitrogen nutrition of green plants. — Bot. Rev., 3.

- RICHARDS, F. J. & TEMPELMAN, W. G., 1936, Physiological studies in plant nutrition IV. — Ann. Bot., 50.
- SOMMER, ANNA, 1936 *a*, Reduction of nitrates to nitrites by the expressed juice of higher green plants. — Pl. Phys., 11.
- , 1936 *b*, Nitrite and formaldehyde formation in certain algae. — Ebenda, 11.
- TIEDJENS, V. A., 1934, Factors affecting assimilation of ammonium and nitrate nitrogen particularly in tomato and apple. — Ebenda, 9.
-

Errata:

Page 48, line 2 from above: read page 40 instead of page 4.

54,	»	11	»	below:	»	»	52	»	»	»	16.
63,	»	2	»	»	»	»	75	»	»	»	39.
72,	»	7	»	»	»	»	42	»	»	»	6.
74,	»	5	»	above:	»	»	58	»	»	»	22.
74,	»	4	»	below:	»	»	67	»	»	»	27.
75,	»	3	»	above:	»	»	63	»	»	»	27.
78,	»	3	»	below:	»	»	63	»	»	»	27.
82,	»	10	»	above:	»	»	54	»	»	»	18.

Determination of sodium in the presence of the other alkali metals, ammonium, and the alkaline earths.

By FOLKE NYDAHL.

*From the Chemical Department of the
Agricultural College of Sweden, Upsala.*

1. Introduction.

Some years ago, when making sodium determinations in hay, the author found that though the samples usually held about 0.3 % of Na_2O , yet this percentage in some cases did not amount to more than 0.01 % of Na_2O or even less, while the percentage of K_2O varied between 1 and 5 %. In such cases, it is naturally very difficult to use the common method of sodium determination: isolation of the alkalis as chlorides and the determination of sodium as the difference after separation of potassium. The possible error when employing that method without special precautions will be clearly seen from the following: Suppose the determination has to be made on a 5 g sample of hay containing 5 % K_2O and 0.01 % Na_2O . The sum of the alkali chlorides will then consist of 396 mg of KCl and 0.9 mg of NaCl . The relative error of the potassium determination is estimated to be at least ± 0.2 %. This corresponds to ± 0.8 mg of KCl added to the sodium chloride, thus causing a relative error of nearly 100 %. The only way to determine sodium with sufficient accuracy by using that method is to start with a large sample and, by repeated pre-

cipitations of the potassium salts, concentrate the sodium salts until the final determination can be made. However, the final result would be suffering from the errors due to the use of large amounts of never quite sodium-free reagents, and, furthermore, the method would be very time-consuming.

When analyzing certain soil extracts, the author had employed the direct sodium determination methods of BARBER and KOLTHOFF (1928, 1929, determination as sodium zinc uranyl acetate), KAHANE (1930), PIPER (1932) and ALTEN & WEILAND (1933, determination as sodium magnesium uranyl acetate). All these methods then gave tolerably good results, depending on the fact that the ratio of potassium to sodium was very much less than it was in the hay samples mentioned. As a rule it did not exceed 3 : 1. Without modifications, these methods could not be used for analyzing the hay samples, as the results are strongly influenced by the presence of potassium. Certainly the potassium could be separated and the sodium determined in the residue by one of these methods. However, to avoid the additional possibilities of error thus introduced, the present work was performed to investigate the possibility of determining sodium directly, in the presence of large quantities of potassium. Now, all the above-mentioned methods proved to give similar results, but on account of reasons which will be mentioned later, Kahane's method was considered most suitable for a continued investigation. An investigation with respect to the influence of certain other metals was necessary, because it was found that some of the properties of that method were either completely unknown, or had been insufficiently investigated.

Inter alia it was considered important to determine the influence of strontium, lithium, rubidium and cesium salts. Certainly, these metals will only occur in minute amounts in plants (lithium and cesium are seldom found), but the contingency that the sodium contents sometimes might be of the same order of magnitude, necessitated this investigation. The sodium determination with the uranyl reagent cannot be made

in the presence of phosphoric acid on account of the low solubility of uranyl phosphate. The separation of phosphates is conveniently combined with separation of the small amounts of the ammonium sulphide group metals occurring in plants. The investigation was therefore limited to, besides the alkalies, magnesium, calcium, strontium, barium, and ammonium; the latter two of which may have been introduced in the analytical procedure.

2. Apparatus and reagents. Experimental procedure.

As the present investigation of the determination of sodium principally issues from КАНАНЕ'S (1930) method, that method will be recapitulated here in a few words:

The reagent is prepared from:

Uranyl acetate crist.	32 g
Magnesium acetate	100 g
Acetic acid	20 ml
Alcohol 90 %	500 ml
Water to make	1000 ml

The reagent is added to the sodium salt solution at room temperature, taking at least 2.5 ml for each mg of sodium and for each ml of solution. The mixture is stirred 1 or 2 minutes. Precipitation is complete in $1\frac{1}{2}$ hour. The solution is filtered through a Gooch crucible with filter paper. The precipitate is washed with the reagent, then with 95 % alcohol, dried at 110° C for $\frac{1}{2}$ hour and weighed as $(\text{UO}_2)_3\text{NaMg}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, which contains 1.500 % of Na. The precipitate may also be ignited at dull red heat and weighed as MgU_2O_7 , $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$; it may be dissolved in dilute sulphuric acid and titrated with permanganate after reduction of the uranium, and finally it may be determined colorimetrically after addition of potassium ferrocyanide.

Apparatus.

The accuracy of all weights and volumetric apparatus used was controlled. The volume measurements were corrected for influence of temperature. The weighings were corrected for the buoyancy of the air when this was called for.

The precipitations were as a rule made in 50 or 100 ml »Jena Geräteglas» beakers, Griffin form; in a few special cases 25 ml »Neutralglas» beakers were used. All new beakers, as well as the reagent bottles were cleaned by steaming. It was proved definitely that there were no errors due to the solubility of the glass in cases where long evaporations were not performed.

When the solution was stirred during the precipitation, an electrically driven stirrer (Fig. 1), specially designed for this purpose, was used.

The filtration was performed with porcelain immersion filters, filter-sticks, manufactured by Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin, and weighing about 6 g; when precipitation was made in 25 ml beakers a smaller type of filter-stick, weighing about 1 g, was used. The filter-stick was held in place with a clamp, which held the rubber tubing connecting the filter-stick with the suction flask. The beaker was tilted a little with the aid of a flat piece of cork and the porous disk was pressed against the deepest part of the bottom. When filtration is made in this manner the washing can be performed as economically as possible, which is of importance when the precipitate is somewhat soluble in the washing solution. The risk of small losses always existing when the precipitate is transferred from a beaker to a filtering crucible, especially when the precipitate adheres to the walls, is also avoided.

The precipitate was weighed in the beaker together with the filter-stick and stirring rod. A control beaker was always used to eliminate weight changes due to variations in pressure and humidity of the air. This beaker was exposed to the same heating and cooling conditions as the precipitation beaker.

When reprecipitation or titration was to be made, the precipitate was dissolved as follows: A piece of glass tubing was passed through a rubber stopper to the bottom of a 250 ml suction flask partly filled with water. The filter-stick was suspended in the beaker with a piece of rubber tubing con-

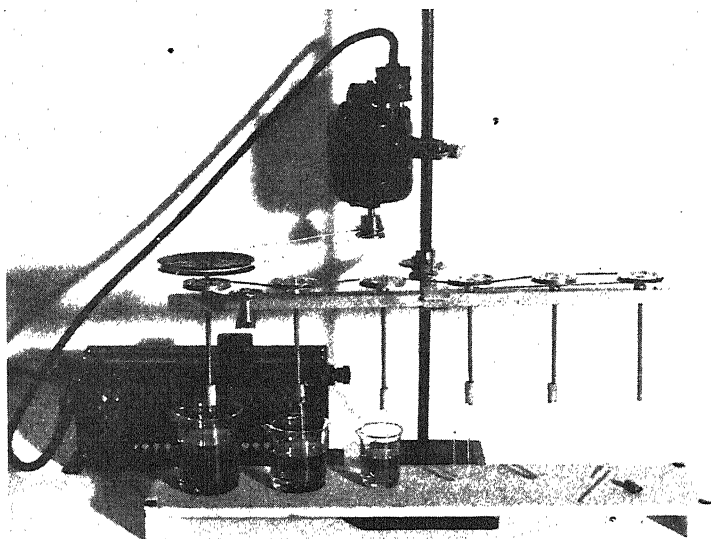


Fig. 1. Apparatus for stirring of the solution during the precipitation.

nected with the upper end of the glass tube. The side tube of the suction flask was provided with a piece of rubber tubing which could be closed by means of a glass bead. When the pressure in the flask was increased by blowing in this tube and closing it, the water was slowly pressed through the filter-stick, which was simultaneously washed with a fine jet of water from a wash bottle. The filter-stick must be dry at the beginning. If it is moist, the pressure produced by blowing is not enough to force the air in the interior of the filter-stick through the moist filter disk. In such a case the filter-stick should first be filled with water through a capillary, or a larger pressure (e.g. an air pump) must be used. If the filter-stick is moist with alcohol, an external washing only will serve, as in such a case the water does not penetrate into the fine pores of the filter disk. In this manner the precipitate was isolated in a relatively small volume of water,

which was of importance when double precipitation was intended. The volume of the water was then determined by weighing.

Reagents.

The water used was twice distilled and had, when kept free from carbon dioxide, a conductivity of $0.8 \cdot 10^{-6}$ — $1.2 \cdot 10^{-6}$ mhos.

The standard sodium solutions were prepared from sodium chloride, precipitated by hydrogen chloride from a saturated solution of the reagent quality salt and dried to constant weight in an electric furnace at 500° C. The stock solution contained 5 mg Na/ml, the other solutions were prepared from this one by dilution. These solutions were kept in quartz flasks.

The first attempt to prepare Kahane's reagent failed on account of there being too high a percentage of sodium in the sample of magnesium acetate used. Although a purer preparation could probably be obtained, it was decided that the best method of obtaining the magnesium acetate was to prepare it from magnesium turnings («Grignard», Kahlbaum), which were dissolved in dilute acetic acid, and this solution was used for the preparation of the reagent. Therefore, the reagent was prepared in the following manner: 13.5^1 g of magnesium turnings and about 350 ml of water were transferred to a 1 liter volumetric flask. While cooling in running water, 85 ml of acetic acid (99—100 %) were run in. When all the magnesium was dissolved, the solution was heated to boiling. 32^2 g of uranyl acetate ($2 \text{H}_2\text{O}$) were added and

¹ Kahane does not state whether the magnesium acetate used by him is anhydrous or the tetrahydrate. The magnesium quantity stated here corresponds to about 100 g of dihydrate.

² A preparation of uranyl acetate labelled «pro analysi» had the theoretical composition. Another preparation labelled «natronfrei» was moist and contained only 95.5 % uranyl acetate, the requisite amount then being 33.5 g.

dissolved. After cooling, 475 ml of alcohol (95 vol. %) were added and the solution made up to 1 liter. It was kept over night at 20° C and filtered through a folded filter paper of close texture (Schleicher & Schüll, 605., 24 cm). The filtration lasted a few hours, and therefore the funnel was covered with a glass plate to reduce the evaporation of alcohol. On account of the sodium contents of the filter paper, a fine precipitate of sodium magnesium uranyl acetate appeared in the filtrate. A clear filtrate was obtained by pouring back the first 100 ml portions 3 or 4 times. The reagent was kept in darkness at 20° C. In strong light the uranyl salts are reduced and the solution assumes a dark colour.

Concerning other reagents used in this investigation the reader is referred to the respective chapters.

3. The washing solution.

The foreign salts present in the mother liquor can be removed by washing with the reagent, in which the precipitate is insoluble as the reagent had been saturated with sodium magnesium uranyl acetate when it was prepared. However, the excess of the reagent must be removed. Kahane uses 95 % alcohol for this purpose, but states that a small amount of the precipitate dissolves. This is verified by the following experiment: 317.3 mg of sodium magnesium uranyl acetate (with 8 H₂O, on the following pages often called triple acetate) was washed in a filtering crucible with 100 ml of 95 vol. % alcohol at 18° C. The decrease in weight was 8.9 mg. Another experiment with 201.2 mg of the salt gave a decrease in weight of 8.6 mg. Supposing that 15 ml of alcohol will serve for complete washing, this corresponds to a loss of about 1.3 mg, which cannot be tolerated in accurate analysis.

In absolute alcohol the solubility is also too large. 308.4 mg of the triple acetate was washed in a filtering crucible with 100 ml of 99.5 vol. % alcohol. The decrease in weight was 4.6 mg.

PIPER (1932) has suggested that the precipitate should be washed with alcohol, saturated with the triple acetate. 100 ml of that solution proved to contain 10—20 mg of the salt at room temperature. That, however, will bring on another trouble. At the first washing with this solution the precipitate is still moist with the mother liquor. Consequently the concentration of the precipitating ions in the washing solution will increase and triple acetate is separated. Indeed this is demonstrated by the following experiment: 1 g of the triple acetate was moistened in a filtering crucible with $\frac{1}{2}$ ml of the reagent. 10 ml of the alcohol saturated with the triple acetate was added and the filtration immediately begun. The precipitate was then washed a few times with the same alcohol. The precipitate increased in weight by 1.4 mg. The same observation was made in experiments with repeated precipitations: when this washing solution was used, the precipitate increased in weight each time. Also, in this connection, it is interesting to observe that Piper's results, obtained in analysis of pure sodium chloride solutions, are on the average 0.8 % too high. (Average of 8 determinations, all with positive error.)

After washing with acetone the dissolved amount was about 2 mg/100 ml. (1 g of the triple acetate was washed in a filtering crucible with 100 ml of acetone at 18° C. Two experiments gave 1.8 and 2.2 mg decrease in weight.) Acetone, however, gives a precipitate with the reagent and therefore it cannot be used for washing immediately after washing with the reagent. Instead, the precipitate was first washed with alcohol containing a small amount of the reagent. The following experiment will prove that the solubility losses in such a case are fairly small. About 670 mg of the triple acetate was transferred to each of 3 filter crucibles and then washed with alcohol, containing different amounts of the reagent. The alcohol was finally removed by washing 3 times with 3 ml of acetone:

- | | | |
|----|---|--------------------------------|
| 1) | 1 ml of the reagent + 100 ml of alcohol | gave 1.2 mg decrease in weight |
| 2) | 3 " " " " + 100 " " " " | 0.8 " " " " |
| 3) | 5 " " " " + 100 " " " " | 0.9 " " " " |

1 ml of anyone of these washing solutions gave no precipitate with 5 ml of acetone.

As a rule normal precipitates (50—1000 mg = 0.75—15 mg of sodium) were washed with about 15 ml of washing solution, corresponding to a loss of about 0.2 mg when solution n.r 2 was used, i.e. a loss of about 0.003 mg of sodium. When determining small amounts of sodium (1—50 mg of precipitate), the washings can be considerably reduced and moreover the losses are reduced on account of the smaller surface, which the precipitate offers to the dissolving action, and also by more rapid filtration. In such a case the losses will probably amount to less than 0.001 mg of sodium.

It was later proved, that sodium was completely precipitated from a mixture of 5 parts of the reagent and 2 parts of water. Such a mixture could therefore be used instead of the undiluted reagent in order to remove the largest part of foreign salts, before the washing with alcohol.

To sum up, the precipitate was washed once or twice with the diluted reagent (500 ml of the reagent + 200 ml of water), then 4 times with about 4 ml of the alcoholic washing solution (30 ml of the reagent + 1000 ml of alcohol) and finally 3 times with 2 or 3 ml of acetone. If only very small amounts of foreign salts were present the washing with the reagent was omitted.

4. Gravimetric and volumetric determination of sodium magnesium uranyl acetate.

The precipitate, finally washed with acetone and dried at room temperature, has the composition $(\text{UO}_2)_3\text{NaMg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. It is quite stable at ordinary room temperature and humidity. Kahane suggests that the precipitate should be dried $1/2$

hour at 110° C. The author's own experiments proved that $\frac{1}{2}$ hour heating to 105° C was not followed by loss in weight. After 22 hours heating to the same temperature, a 200 mg precipitate lost 0.4 mg in weight. The salt is not stable at 120° C. 164 mg of the salt lost 0.5 mg in weight when it was heated to 120° C for $\frac{1}{2}$ hour and 5.1 mg when the time was extended to 21.5 hours.

It was proved that the time of drying could be limited to 10 minutes at 105° C. The drying oven was then heated to that temperature when the precipitate was put in. The precipitate not being hygroscopic, it was not necessary to cool it in dry air. The beakers were placed on an aluminium plate, the cooling being more rapid in this manner than if they were put in a desiccator.

Though the gravimetric determination of large amounts of the precipitate was very accurate, it was found that smaller amounts (< 50 mg) could be more accurately determined by titration of its uranium contents. Most titrimetric uranium determination methods involve reduction of hexavalent uranium to the quadrivalent state by means of some metallic reductor, followed by titration with some oxidizing agent.

The reduction of the uranyl salts to uranium-4-salts was made with electrolytically deposited cadmium according to TREADWELL (1922) in the slightly altered performance mentioned by EGNÉR (1929). When cadmium is deposited from a concentrated cadmium sulphate solution at a current density of about 60 ampère/dm^2 , a very finely divided crystalline powder is obtained, which on account of its large total surface has several advantages when compared with other metallic reducers. The uranyl salt solution is run through a column of these crystals at room temperature. The acidity is of importance. Treadwell makes the solution 3 N in sulphuric acid; the author found that quite as good results could be obtained if the acidity is only 2 N. The lower acidity reduces the risk for hydrogen evolution, which tends to retard the passage of the solution.

In the reductor, small amounts of uranium-3-salts are also produced. These, however, are very rapidly oxidized to uranium-4-salts by the air when the reduced solution drops down

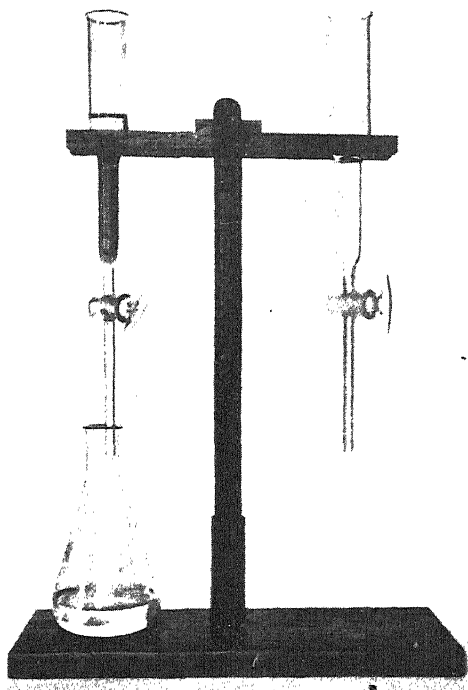


Fig. 2. Cadmium reductor. The dimensions of the reducing column are 15×60 mm.

from the reductor. The uranium-4-salts, on the contrary, are very slowly oxidized by the air at sufficiently high hydrogen ion concentration and in the absence of catalysts such as copper.

When determining amounts of sodium exceeding 1 mg the reductor according to Egnér (Fig. 2) was used. The precipi-

tate was dissolved in 2 N sulphuric acid, as previously described (page 4), to a volume of about 50 ml. The reductor was washed once with dilute sulphuric acid and the solution was run through at a rate of 20—30 ml/minute. The reductor was then washed three times with 25 ml of the acid. The solution, having passed through the reductor, was allowed to run along the sides of the receiving vessel to facilitate the oxidation of the uranium-3-salts by the air.

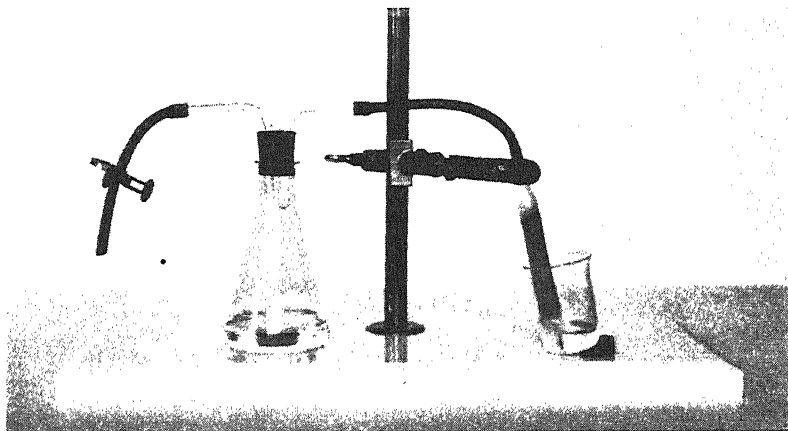


Fig. 3. Cadmium reductor for small amounts of solution. The dimensions of the reducing column are 8×50 mm.

For the determination of amounts of sodium not exceeding 1 mg, a smaller reductor was made, the manner of operation of which is seen from fig. 3. In this case the precipitate was dissolved in not more than 5 ml of the acid. The volume of the reduced solution and the washings was 20—30 ml.

The uranium-4-solution can be titrated with permanganate as well as with ceric sulphate or potassium dichromate. The dichromate solution was preferred on account of stability and ease of preparation. Diphenylamine sulphonic acid, SARVER & KOLTHOFF (1931 *a, b*), was used as indicator. This compound produces a very sharp change colourless — violet at

an oxidation potential of 0.83 volt. KOLTHOFF & LINGANE (1933) have used that method of titration for the determination of sodium zinc uranyl acetate after its reduction in Jones' reductor (amalgamated zinc). They found that the colour develops more rapidly in the presence of ferrous salts. They therefore add to the reduced solution an excess of ferric chloride which reacts with uranium-4-ions forming ferrous ions, thus catalyzing the reaction. As the indicator changes at 0.83 volt it was found necessary to decrease the potential of the system by addition of phosphoric acid, which reduces the ferric ion concentration.

The following experiments tend to prove the precision when uranium is titrated after the reduction in the cadmium reductor. 0.1000 N uranyl acetate solution was prepared by dissolving uranyl acetate in 2 N sulphuric acid. 0.01000 uranyl acetate was prepared from the tenth normal solution by dilution with 2 N sulphuric acid. Various amounts of these solutions were reduced in the cadmium reductor. To every 100 ml of reduced solution were added 7.5 ml of phosphoric acid (sp. g. 1.70), 0.20 ml of a 0.2 % aqueous solution of barium diphenylamine sulphonate, and an excess of 0.12 molar ferric chloride solution. The solution was then titrated with 0.1000 N, respectively 0.01000 N dichromate solution. According to Kolthoff & Lingane an indicator correction was applied, amounting to 0.12 ml of 0.01 N dichromate for 0.20 ml of the indicator solution.

The precision of this uranium determination method will be seen from table I. Kolthoff's & Lingane's failure to attain quite as precise results certainly depends upon the use of the Jones reductor and the inconveniences connected thereby in the form of large volumes of solutions and appreciable overreduction. As 1 ml of 0.01 N dichromate solution corresponds to 0.03833 mg of sodium, even this quantity can be determined with an error smaller than $\pm 1\%$ if present as $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Table I.

Titration of uranyl acetate solutions with potassium dichromate after reduction with the cadmium reductor.

Uranyl acetate solution taken ml	Normality	Dichromate used ml	Difference ml
25.01	N/10	25.02	+ 0.01
25.41	»	25.40	- 0.01
25.01	»	25.01	0.00
25.91	»	25.90	- 0.01
25.00	N/100	25.01	+ 0.01
25.00	»	25.00	0.00
5.00	»	5.01	+ 0.01
5.00	»	5.01	+ 0.01
1.00	»	1.00	0.00
1.00	»	1.00	0.00

5. Determination of sodium in sodium chloride solutions.

Influence of the ratio reagent: solution upon the composition of the precipitate.

According to Kahane the triple acetate prepared by precipitation with the alcoholic reagent has the composition $(\text{UO}_2)_3\text{NaMg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ irrespective of the excess of reagent used. The author's own experiments, however, proved that smaller deviations from this composition might occur, which will be seen from the following. 10.01, respectively 5.000 mg of sodium in various volumes of solution were precipitated with 50 ml of the reagent. The solution was stirred for 1 hour after the addition of the reagent. The temperature was 18° C. The precipitate was weighed and its uranium contents determined by titration with 0.1 N dichromate. The

sodium contents were calculated firstly from the weight of the precipitate with the factor 0.01500 (corresponding to triple acetate with $8 \text{ H}_2\text{O}$), secondly from the result of the titration, assuming a ratio of $3 \text{ U} : \text{Na}$ in the precipitate.

To begin with, it is evident from table II, that the ratio reagent:solution must attain a minimum of $2.5:1$; if not, the precipitation is incomplete. This has also been pointed out by Kahane. Yet it is to be observed that the loss is smaller by the precipitation of 5 mg than of 10 mg of sodium, since the concentration of the mother liquor is larger in the former case.

Table II.

Influence of the ratio reagent:solution on the composition of the precipitate.

Amount of sodium added mg	Volume of the solution ml	Ratio reagent : solution	Sodium calc. from weight of precipitate mg	Sodium calc. from uranium titration mg	Uranium percentage of precipitate ¹ %
10.01	1	50 : 1	10.05	10.08	46.75
"	5	10 : 1	10.04	10.08	46.77
"	10	5 : 1	10.03	10.06	46.76
"	20	2.5 : 1	10.01	10.02	46.66
"	25	2 : 1	9.96	9.98	46.69
"	30	1.67 : 1	9.85	9.90	46.81
5.000	1	50 : 1	5.042	5.042	46.61
"	5	10 : 1	5.031	5.031	46.60
"	10	5 : 1	5.022	5.031	46.68
"	20	2.5 : 1	5.007	5.004	46.57
"	25	2 : 1	4.994	5.008	46.73
"	30	1.67 : 1	4.971	4.981	46.69

¹ The uranium percentage calculated from the formula

$\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ is 46.61 %.

It is further evident that when the ratio reagent:solution exceeds 2.5:1, the results for sodium are continually increased, the gravimetrical ones as well as the titrimetrical. Consequently, this increase cannot depend upon variations in the hydration. A possible explanation is that the precipitate occludes magnesium uranyl acetate during the precipitation, thus increasing in weight but only slightly altering its percentage of uranium. In fact, the uranium percentage found is on the average higher than the percentage calculated from the formula. That the accurate results are found at a ratio reagent:solution of 2.5:1 certainly depends upon two cooperative circumstances: the occlusion decreases by dilution of the reagent and by the resultant appreciably slower formation of the precipitate; at the same time the solubility of the precipitate increases. The equality of the absolute errors obtained in the precipitation of 5 and 10 mg of sodium may be due to the larger concentration of the mother liquor in the former case.

Later experiments proved that potassium uranyl acetate was very strongly occluded by the precipitate. In order to prove that the above-mentioned increase in weight of the precipitate was not due to a small percentage of potassium in the reagent, this was tested for potassium but with negative result.

That the precipitation can be made at so small a ratio reagent:solution as 2.5:1 is to be considered as an advantage to this method when compared with methods using aqueous solutions (BLANCHETIÈRE 1923, ALTEN & WEILAND 1933, CALEY & FOULK 1929, BARBER & KOLTHOFF 1928, 1929), and therefore requiring a 10- or 20-fold excess by volume of the reagent. In the latter case evaporation of the solution to be analyzed can seldom be avoided.

Influence of temperature on the completeness of precipitation.

Kahane, as well as later Piper, have pointed out the importance of performing the precipitation at constant tem-

perature on account of the solubility of the precipitate in the reagent, yet they do not mention any experimental results. KÖGLER (1935) has made some comparative experiments at 15°, 20° and 25° C but, however, as he has used another experimental procedure and a larger ratio reagent : solution, it was considered necessary for us to perform further experiments.

The reagent used was in equilibrium with the precipitate at a temperature of 20° C. The experiments were performed in a water thermostat unless otherwise stated. In every case 20 ml of the solution and 50 ml of the reagent were used. The solution was stirred for 1 hour. The results are given in table III.

Table III.

Determination of sodium at various temperatures.

Amount of sodium added	Amount of sodium found at									
	25°		20°		1°		15°		10°	
	mg	error %	mg	error %	mg	error %	mg	error %	mg	error %
10.01	9.944	-0.7	9.989	-0.2	10.00	-0.1	10.03	+0.2	10.03	+0.2
5.000	4.971	-0.6	5.003	+0.1	4.998	0.0	5.012	+0.2	5.018	+0.4
5.000	4.965	-0.7	4.991	-0.2	5.007	+0.1	5.012	+0.2	5.010	+0.2
2.500	2.472	-1.1	2.498	-0.1	2.501	0.0	2.510	+0.4	2.508	+0.3
2.500	2.469	-1.2	—	—	—	—	2.504	+0.2	2.507	+0.3

The results obtained at the temperature of equilibrium (20°) tend to be a little low. This is easily accounted for as the reagent has been diluted with $\frac{2}{5}$ of its volume of water and

¹ The experiment was performed in an air thermostat at 20° C. The temperature of the solution decreased by evaporation during the stirring to about 17° C.

the solubility of the precipitate in this mixture must be larger than in the undiluted reagent. (The solubility of the precipitate in water is about 50 g/lit.) Correct results were obtained at about 3° below the temperature of equilibrium, since the increase in solubility is compensated by the decrease in temperature. At 25° C too low results are obtained. As might be expected, the relative error increases with decreasing amounts of sodium. This, however, is partly compensated by the larger concentration of the mother liquor at the smaller sodium concentrations.

At 15° and 10° C the relative errors were about equal, on the average + 0.24, respectively + 0.28 %. This may be explained by assuming that the solubility curve of the triple acetate is extraordinarily level in this interval, but it is more probable that the reagent in reality does not contain sodium in such quantities, that they may influence the result appreciably by their co-precipitation. The following experiment seems to verify this. 50 ml of the reagent was evaporated to syrupy consistence in a platinum dish and dissolved in 50 ml of 95 % alcohol and 2 ml of glacial acetic acid. No precipitate was obtained within 2 days in spite of the fact, that the solubility of the triple acetate is considerably smaller in 95 % alcohol than in 50 % alcohol. Cursorily it may be mentioned here, that the aqueous reagents proposed by several authors (vide p. 16) contain a certain amount of the triple acetate in solution and this amount can be precipitated by dilution with alcohol. Therefore these methods should give larger errors by a decrease of temperature than the present method.

The following experiments have, unless otherwise stated, been performed in an air thermostat at an external temperature of 20° C. The temperature of the precipitation medium dropped to about 17° C during the stirring. It was found inconvenient to work at lower temperatures on account of the increased influence of the presence of potassium, as will be shown later.

Influence of the method of stirring on the completeness of precipitation.

According to Kahane the solution should be stirred 1 or 2 minutes after addition of the reagent. Precipitation should then be complete in $1\frac{1}{2}$ hour.

According to Piper, the precipitation is complete in $1\frac{1}{2}$ hour at a ratio reagent:solution of 2.5:1.

In the first experiments it was found that unless certain precautions were taken, errors amounting to -30% could arise from the tendency of the triple acetate to form supersaturated solutions. 4 experiments, each including 4 different amounts of sodium, were performed. In every case the volume of the solution was 20 ml, that of the reagent 50 ml. The time of precipitation was $1\frac{1}{2}$ hour except in case d), vide infra, and the temperature 17° — 18° C. The manner of precipitation was varied as follows:

a) The solution was stirred until the appearance of a precipitate and for 1 minute more. The sides of the beaker were not scraped with the glass rod.

b) The solution was violently stirred until the appearance of a precipitate and for 1 minute more. The sides of the beaker were scraped with the glass rod.

c) As in b) but solution stirred every quarter of an hour.

d) As in c) but solution was afterwards allowed to stand for 20 hours.

The results are given in table IV. If precipitation is slowly made as in case a) a coarsely crystalline precipitate (Fig. 4) is obtained which settles rapidly, and the supernatant liquid can maintain supersaturation for a long time. In this manner large negative errors are obtained. If the precipitation is rapidly made as in the other cases, having been developed by scraping the sides of the vessel with a glass rod, a very fine crystalline precipitate (Fig. 5) is obtained, which by its large surface and slow sedimentation contributes to a more rapid

Table IV.

Influence of stirring on the completeness of precipitation.

Amount of sodium added mg	Amount of sodium found in case							
	a)		b)		c)		d)	
	mg	error %	mg	error %	mg	error %	mg	error %
10.01	7.185	-28	9.854	-1.5	10.02	+0.1	1.003	+0.2
5.000	3.939	-21	5.001	0.0	5.009	+0.2	5.015	+0.3
2.500	1.587	-37	2.487	-0.5	2.516	+0.6	2.513	+0.5
1.001	0.729	-27	0.986	-1.5	1.014	+1.3	1.008	+0.7

establishment of the solution equilibrium. These properties also retards the filtration.

In case b) the precipitation is not yet complete. The largest error, however, does not amount to more than -1.5 %. In

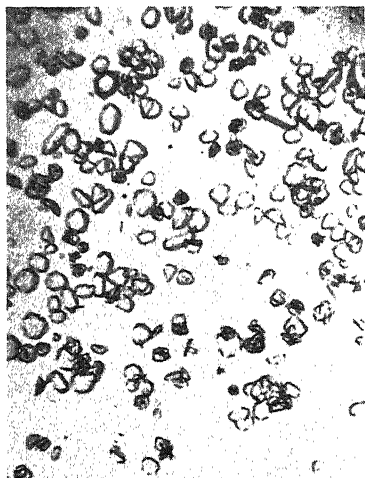


Fig. 4. 33 X. Triple acetate precipitated according to a).



Fig. 5. 33 X. Triple acetate precipitated according to b).

case c) the precipitation is complete, which is confirmed by case d) in which case the precipitate has not increased in weight during a further 20 hours standing. In the two latter cases somewhat high results were obtained. This is certainly due to the occlusion previous described, which appears here as a consequence of the rapidly formed precipitate.

Though the accuracy obtained by using the manner of precipitation described in b) and c) was sufficient for many purposes, yet an investigation was made to determine whether or not better results could be obtained if the triple acetate was allowed to precipitate in a coarsely crystalline form while stirring for a longer time.

Influence of the time of stirring on the completeness of precipitation.

In every experiment a ratio reagent : solution of 2.5 : 1 was employed. All the reagent was added at one time and the solution was stirred with the aid of the motor driven stirrer previously described at a rate of about 200 r.p.m. Sodium amounts smaller than 1 mg were determined by titration. The results are given in table V.

After 1 hour stirring, results were obtained with relative errors of $\pm 0.1\%$ when the sodium concentration was 0.5—0.1 mg/ml of solution. If the time was extended to 2 hours, good results were also obtained at a concentration of 0.05 mg of sodium per ml whilst at 0.025 mg/ml the results were about 1 % too low. At still smaller concentrations the errors amounted to — 10 % or more, partly due to supersaturation, partly to the solubility of the precipitate. Extension of the time to 3 hours had no greater effect, possibly on account of the evaporation of alcohol which will increase the solubility of the precipitate. At concentrations higher than 0.5 mg/ml too low results were obtained on account of the decrease of concentration of the reagent during the precipitation. At a sodium concentration of 1 mg/ml the error amounted to

Table V.

Determination of sodium in sodium chloride solutions.

Volume of solution ml	Volume of reagent ml	Amount of sodium added mg	Amount of sodium found					
			after 1 hour		after 2 hours		after 3 hours	
			mg	error %	mg	error %	mg	error %
20	50	25.00	23.24	-7.0				
»	»	20.01	19.72	-1.4	19.82	-1.0		
»	»	15.00	14.94	-0.4	14.96	-0.3		
»	»	10.01	10.01	0.0				
»	»	10.01	10.00	-0.1				
»	»	10.01	10.00	-0.1				
»	»	5.000	5.007	+0.1				
»	»	5.000	4.998	0.0				
»	»	2.500	2.501	0.0				
»	»	2.503	2.501	-0.1				
»	»	1.001	0.973	-2.8	0.998	-0.3	0.999	-0.2
»	»	1.001	0.987	-1.4	1.001	0.0	1.000	-0.1
»	»	0.500	0.473	-5.4	0.499	-0.2	0.495	-1.0
»	»	0.500	—	—	0.493	-1.4	0.498	-0.4
»	»	0.200	0.063	-69	0.163	-19	0.180	-10
»	»	0.200	—	—	0.186	-7.0	0.194	-3.0
5	12.5	2.500	2.502	+0.1				
»	»	1.000	1.002	+0.2				
»	»	0.500	0.500	0.0				
»	»	0.200	0.199	-0.5				
»	»	0.100	0.098	-2.0				
»	»	0.050	0.027	-46	0.046	-8.0	0.040	-20

-1.4 %. This will, of course, not reduce the applicability of the method, for if in an analysis of an unknown sample a large precipitate appears, it will be sufficient to add more

water and reagent in the right proportions. After some practice it is easy to estimate the excess of the reagent from the colour of the supernatant liquid.

Influence of the composition of the reagent.

The sensibility of the reaction was increased in a high degree by using as large a ratio reagent : solution as possible. Except by a varying composition of the triple acetate this was, however, also accompanied by a strongly increased sensibility, especially to lithium and potassium. The same result was obtained by an increased concentration of the reagent (twice the amount of magnesium acetate) and therefore these relations were not investigated in detail. Regarding the influence of addition of magnesium chloride to the reagent, the reader is referred to the chapter on the determination of sodium in the presence of potassium.

Purification of the sodium precipitate by reprecipitation.

In accurate analysis it will, as a rule, not be sufficient to separate a substance by a single precipitation if foreign substances are present. Not seldom two reprecipitations will be necessary. As it was of importance to know whether reprecipitation could be applied in this case, some experiments were made to reprecipitate the salt obtained by precipitation from pure sodium chloride solutions.

After weighing the precipitate first obtained, it was dissolved in water as previously described. The amount of water used was determined by weighing and making up to the desired volume. 2.5 times this volume of the reagent was added and the solution was stirred for 1 hour.

From the results in table VI, it is evident that reprecipitation can be made with sufficient accuracy. This is also confirmed by the following investigations of the determination of sodium in the presence of other substances.

Table VI.

Reprecipitation of sodium magnesium uranyl acetate.

Volume of solution ml	Volume of reagent ml	Amount of sodium added mg	Amount of sodium found					
			1. precipitation		2. precipitation		3. precipitation	
			mg	error %	mg	error %	mg	error %
20	50	10.01	10.00	-0.1	10.00	-0.1		
"	"	10.01	10.00	-0.1	10.01	0.0		
10	25	5.000	4.995	-0.1	4.997	-0.1		
"	"	5.000	5.000	0.0	5.003	+0.1		
20	50	5.000	5.009	+0.2	5.001 ¹	0.0	5.000 ¹	0.0
"	"	5.000	5.004	+0.1	4.992 ¹	-0.2	4.988 ¹	-0.2

At the reprecipitations the concentration of the reagent is of course not diminished. The maximal concentration of sodium previously stated, 0.5 mg/ml, can therefore be exceeded without danger. So the sodium concentration is only determined by the solubility of the triple acetate in water, about 1 g in 20 ml at 20° C, corresponding to about 0.75 mg Na/ml. The triple acetate can also be dissolved to a smaller volume by addition of an equivalent amount of hydrochloric acid, but as this procedure was considered to be of no advantage, it was not particularly studied.

The simple manner of reprecipitation proved to be one of the greatest advantages of this method over the methods working with aqueous reagents. In the latter cases a large excess of reagent must be used, usually 10 or 20 times the volume of the solution. This, however, will involve an unnecessary consumption not without importance in practice, especially since these reagents are rather expensive. Certainly it would be possible to dissolve the precipitate in hydro-

¹ Reprecipitation was made with 10 ml of solution and 25 ml of reagent.

chloric acid, evaporate the solution and then make the second precipitation. While doing this, however, it must be taken into consideration that the concentration of uranyl salts in this evaporated solution must not exceed their concentration in the reagent too much, because otherwise there is a risk of co-precipitation of the sodium salts which these reagents keep in solution. These inconveniences will be eliminated by using Kahane's reagent at the conditions mentioned above.

6. Determination of sodium in the presence of potassium.

In the presence of sufficiently large amounts of potassium too high results for sodium will as a rule be obtained.

According to Kahane the sodium determination is influenced by potassium in an excess of 10—100 times the amount of sodium. Experiments with regard to this are not stated. In a later paper (1933) regarding the qualitative test for sodium with a similar reagent, KAHANE mentions that potassium probably precipitates as potassium uranyl acetate.

Piper states the limit to be 34 mg of KCl when using 6 ml of solution, 15 ml of reagent and a time of precipitation of 1 hour.

ALTEN & WEILAND (1933) state, without mentioning any results, that the use of Kahane's reagent causes very large errors in the presence of even small amounts of potassium.

According to KÖGLER (1935) potassium interferes in an excess of 2.5—10 times the amount of sodium at a ratio reagent:solution of 10:1 or 5:1. The precipitated potassium salt is supposed to be potassium triple acetate.

According to Alten & Weiland, Barber & Kolthoff and others, too high results are obtained also with aqueous reagents in the presence of excessive amounts of potassium. The former authors suppose that potassium precipitates as potassium uranyl acetate, the latter that it forms a triple acetate.

Thus as there seems to exist some confusion as to the potassium compound formed, this was prepared and analyzed. 100 ml of the reagent was added to 40 ml of a potassium chloride solution containing 1.25 g of potassium. The solution was stirred for 1 hour. The precipitate was sucked off, washed with alcohol and dried in the air at room temperature. The salt consisted of yellowish-green, needle-shaped crystals. The salt was tested for magnesium but with negative result. The air-dried salt was heated to 100°C for 1 hour. The decrease in weight was 1.46 %. Further heating produced no change in weight. Uranium was determined by titration as previously described, potassium by the platinum method, the salt being dissolved in hydrochloric acid and directly evaporated with chloroplatinic acid. The isolated chloroplatinate was reduced with magnesium and weighed as platinum. The results of analysis were as follows, calculated on the anhydrous salt:

<i>Found:</i>	<i>Calculated for $\text{KUO}_2\cdot\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot\frac{1}{2}$:</i>
49.01 % U	48.97 % U
8.04 % K	8.04 % K

The percentage of water found in the air-dried salt corresponds not quite to $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Potassium consequently precipitates as potassium uranyl acetate.

Barber & Kolthoff suppose that the potassium precipitate obtained by the zinc uranyl acetate reagent consists of potassium zinc uranyl acetate. In the author's own experiments a precipitate was obtained, entirely similar to potassium uranyl acetate. As the precipitate contained no zinc there is certainly no question but that it is the latter salt.

From this it is evident that the sensibility of the sodium reagent to potassium is not due to whether zinc or magnesium (perhaps also Mn, Ni or Co, which has been proposed) is a constituent of the reagent, but far more to the concentration of uranyl and acetate ions and the solvent.

Factors influencing the determination of sodium in the presence of potassium are:

1. The concentration of potassium.
2. The ratio reagent : solution.
3. The concentration of sodium.
4. The temperature.
5. The time of precipitation.
6. The manner of stirring.
7. The composition of the reagent.

Variation of the concentration of potassium and sodium. Time of precipitation. Reprecipitation.

Potassium was added as potassium chloride solution. Potassium chloride »Pro analysi» was tested for sodium in the following manner: 2 g of potassium chloride was transformed to perchlorate by evaporation in a platinum dish with a solution containing 4 g of 70 % perchloric acid. The residue was extracted with 95 % alcohol and the extract neutralized with gaseous ammonia. After evaporation to dryness it was dissolved in 20 ml of water containing 5.000 mg of sodium and the sodium was precipitated by addition of 50 ml of the reagent. The blank was determined in the same manner, except that the perchloric acid was evaporated on the hot plate. (In several cases the author has found it to be a safer procedure to determine so small amounts of a substance as usually occur at a test for purity, not directly, but in a manner illustrated by the present analysis. In this manner, the error due to the fact that small amounts of a difficultly soluble compound often fail to precipitate on account of supersaturation is avoided.) The weight of the precipitate from the potassium chloride sample was 343.3 mg, in the blank 337.0 mg. From the difference a sodium percentage of 0.0047 % is calculated (see also p. 39). After one recrystallisation of the potassium chloride from water, the precipitate obtained in the

same manner was 337.5 mg, proving that the sodium percentage had decreased to $\frac{1}{10}$ of its former value. It was recrystallized once more. The potassium chloride solution was made to contain 50 mg of potassium per ml.

Unless otherwise stated, the solution was stirred for 1 hour during the precipitation. In all experiments the volume of the solution was 20 ml and that of the reagent 50 ml at the first precipitation. At reprecipitation these volumes could sometimes be reduced to 10, respectively 25 ml. The control experiments have been performed at different occasions and therefore the rate of stirring may have varied a little. The determinations were made gravimetrically. The results will be seen from table VII.

The weight of the precipitate increases with increasing potassium concentration, slowly at the beginning, up to the point, where the solubility product of the potassium uranyl acetate is exceeded, after which the increase is very rapid. The difference between the parallel results at the first precipitation is considerable, depending on slight variations in the external conditions.

Decreasing the sodium concentration not only increases the relative, but also the absolute error on account of the increasing concentration of the precipitation medium.

By one or two reprecipitations the triple acetate could be obtained free from potassium uranyl acetate. As the latter contains only about 8 % of potassium, it is evident that the first precipitate contains only small amounts of potassium. By reprecipitation, however, the concentration of the precipitation medium will be larger and therefore the result of a reprecipitation is more erroneous than the result of a single precipitation in the presence of a corresponding amount of potassium chloride. Yet another reprecipitation was necessary only in the case when the co-precipitated amount of potassium uranyl acetate was equivalent to an amount of potassium equal to the amount of sodium used.

If the co-precipitation of potassium exceeded a certain value,

Table VII.

Determination of sodium in the presence of potassium.

Amount of potassium added mg	Amount of sodium added mg	Amount of sodium found					
		1. precipitation		2. precipitation		3. precipitation	
		mg	error %	mg	error %	mg	error %
1	2	3	4	5	6	7	8
50	10.01	10.05	+0.4	10.00	-0.1		
»	»	10.08	+0.7	10.01	0.0		
100	»	10.11	+1.0	10.01	0.0		
»	»	10.17	+1.6	10.01	0.0		
150	»	10.15	+1.4				
»	»	10.27	+2.6	10.00	-0.1		
200	»	10.21	+2.0	10.00	-0.1		
»	»	10.59	+5.8	10.00	-0.1		
250	»	10.70	+6.9	10.02	+0.1		
»	»	12.12	+21	10.02	+0.1	10.01	0.0
300	»	14.28	+43	10.05	+0.4	9.983	-0.3
400	»	16.41	+64	10.21	+2.0	9.906	-1.0
50	5.000	5.060	+1.2	4.992 ¹	-0.2		
»	»	5.049	+1.0	4.991 ¹	-0.2		
100	»	5.139	+2.8	4.991 ¹	-0.2		
»	»	5.109	+2.2	4.995 ¹	-0.1		
125	»	5.544	+11	5.001	0.0		
»	»	5.151	+3.0				
150	»	7.886	+58	5.012	+0.2	5.001 ¹	0.0
»	»	7.391	+48				
200	»	11.16	+120	5.045	+0.9	4.998 ¹	0.0
»	»	8.661	+73				
250	»	13.00	+160	5.078	+1.6	4.988 ¹	-0.2

¹ Reprecipitation was made with 10 ml of solution and 25 ml of reagent.

Table VII (continued).

Amount of potassium added	Amount of sodium added	Amount of sodium found					
		1. precipitation		2. precipitation		3. precipitation	
		mg	error %	mg	error %	mg	error %
1	2	3	4	5	6	7	8
25	2.500	2.544	+1.8	2.503 ¹	+0.1		
»	»	2.519	+0.8	2.498 ¹	-0.1		
50	»	2.589	+3.6	2.494 ¹	-0.2		
»	»	2.588	+1.5	2.495 ¹	-0.2		
100	»	3.803	+56	2.508 ¹	+0.3	2.499 ¹	0.0
»	»	2.646	+5.8	2.498 ¹	-0.1		
150	»	9.048	+260	2.521	+0.8	2.502 ¹	+0.1
»	»	8.742	+250				
200	»	12.01	+380	2.559	+2.4	2.484 ¹	-0.6
12.5	1.001	1.018 ²	+1.7	1.002 ¹	+0.1		
25	»	1.032 ²	+3.1	0.997 ¹	-0.4		
50	»	1.394 ²	+39	0.999 ¹	-0.2		
75	»	6.373 ²	+640	1.026	+2.5	1.008 ¹	+0.7
100	»	8.244 ²	+820	1.037	+3.6	1.004 ¹	+0.3
150	»	11.03 ²	+1100	1.061	+6.0	0.986 ¹	-1.5
12.5	»	1.005	+0.4	0.993 ¹	-0.8		
25	»	1.011	+1.0	0.987 ¹	-1.4		
50	»	1.029	+2.8	0.983 ¹	-1.8		
75	»	1.201	+20	0.982 ¹	-1.9		
100	»	4.263	+330	1.011 ¹	+1.0	0.989 ¹	-1.2
150	»	7.904	+690	1.014 ¹	+1.3	0.979 ¹	-2.2

too low results were obtained for sodium in the second precipitation. In such a case the decrease in concentration of the

¹ Reprecipitation was made with 10 ml of solution and 25 ml of reagent

² The first precipitation was made while stirring for 2 hours.

solution at the first precipitation has been too large to allow a complete recovery.

By precipitation of 1 mg of sodium in the volume of solution used here, too low results were obtained if the time of precipitation was only 1 hour. If the solution was stirred for 2 hours the co-precipitation of potassium was considerably increased. The error of the final determination amounted to $\pm 0.5\%$.

On the determination of 2.5—10 mg of sodium the error of the final result was in most cases not larger than $\pm 0.2\%$.

By linear interpolation of the results of table VII it will be seen, that the amount of potassium must not exceed the amount of sodium if the relative error in a single precipitation should be kept below $+0.1\%$. This is also evident from the results of the reprecipitations, as accurate results were obtained also in the presence of an amount of potassium uranyl acetate, containing potassium equal in weight to the sodium used. If an error of $+1$ — $+2\%$ is of no consequence, the determination can be made by a single precipitation in the presence of a ten fold excess of potassium. In case of a larger excess of potassium, reprecipitation must be performed. In this manner 1 mg of sodium could be determined in the presence of 100—150 mg of potassium (200—300 mg of KCl).

Now a possibility of also performing the analysis at a larger excess of potassium may be pointed out, namely to make the determination after addition of a convenient, known amount of sodium, thus reducing the ratio potassium:sodium. The error of the determination will of course be increased in the proportion (amount of sodium added):(amount of sodium initially present).

Barber & Kolthoff state that when employing the uranyl zinc acetate method for the determination of sodium in the presence of potassium, larger errors were obtained when potassium was present as the sulphate than as the chloride. As will be seen from table VIII, no influence of that sort could be proved by employing the present method.

Table VIII.

Determination of sodium in the presence of potassium sulphate. Amount of sodium added: 5.000 mg.

Amount of potassium added mg	Amount of sodium found when potassium is added as				
	chloride ¹ 1. precipitation	sulphate			
		1. precipitation		2. precipitation	
		mg	error %	mg	error %
50	5.060 ; 5.049	5.085	+ 1.7	5.003	+ 0.1
100	5.139 ; 5.109	5.208	+ 4.2	5.001	0.0
125	5.544 ; 5.151	5.300	+ 6.0	4.986	- 0.3
150	7.886 ; 7.391	6.539	+ 31	4.997	- 0.1
200	11.16 ; 8.661	9.443	+ 89	4.997	- 0.1

Precipitation without stirring.

It was evident from the preceding experiments that the co-precipitation of potassium increased when the time of stirring was prolonged. On account of that, some experiments were made to perform the precipitation as in case c), table IV, that is, the solution was stirred for 1 minute and was then allowed to stand for 1 1/2 hour before filtration. The experiments proved, however, as will be seen from table IX, that nothing was to be gained in that manner.

By performing the precipitation without any stirring whatever, the influence of potassium may probably be diminished, but then the precipitation of sodium will be incomplete. At most these two errors may compensate each other which, however, will depend on external circumstances to a high degree.

¹ The results are taken from table VII.

Table IX.

Precipitation of sodium in the presence of potassium according to c) of table IV.

Amount of potassium added mg	Amount of sodium added mg	Amount of sodium found mg	Error %
250	10.01	10.29	+ 2.8
200	5.000	13.32	+ 170
200	2.500	13.40	+ 440
150	1.001	8.141	+ 710

Ratio reagent : solution.

Kögler states that the errors due to co-precipitation of potassium are larger at a larger ratio reagent:solution (10:1) than at a smaller one (5:1). Indeed this ratio exerts a very strong influence on the potassium error, which is proved by the following experiment. 5.000 mg of sodium in various

Table X.

Influence of the ratio reagent:solution on the co-precipitation of potassium uranyl acetate. Amount of sodium added: 5.000 mg.

Volume of solution ml	Reagent : solution	Amount of sodium found mg	Error %
20	2.5 : 1	5.060	+ 1.2
15	3.3 : 1	5.234	+ 4.7
10	5 : 1	9.560	+ 91
5	10 : 1	15.23	+ 200
1	50 : 1	17.18	+ 240

volumes of solution was precipitated with 50 ml of the reagent in the presence of 50 mg of potassium. The solution was stirred for 1 hour.

It is evident from table X, that even at a ratio reagent : solution of 5:1 the solubility product of the potassium salt has been exceeded and quite inapplicable results are obtained. This is a further reason for the rule, that the ratio reagent : solution should not exceed 2.5:1.

Influence of temperature.

The influence of temperature on the co-precipitation of potassium at a ratio reagent : solution of 10:1 and 5:1, the precipitation being performed without stirring, has been investigated by Kögler. The co-precipitation was found to be strongly decreasing with increasing temperature.

This is also the case when employing the present procedure as is evident from the following experiments. 5.000 mg of

Table XI.

Influence of temperature on the co-precipitation of potassium uranyl acetate. Amount of sodium added: 5.000 mg.

Amount of potassium added mg	Amount of sodium found					
	25°		20°—17°		15°	
	mg	error %	mg	error %	mg	error %
50			5.049	+1.0	5.345	+6.9
100	5.085	+1.7	5.109	+2.2	9.735	+95
125			5.151	+3.0	11.28	+130
150	5.135	+2.7	7.391	+48		
200	5.217	+4.3	8.661	+73		
250	5.510	+10	13.00	+160		
300	5.538	+11				

sodium in 20 ml of solution was precipitated with 50 ml of the reagent in the presence of various amounts of potassium. The solution was stirred for 1 hour. The experiments at 15° and 25° C were performed in a water thermostat, the experiment at 20°—17° C is taken from table VII.

From the results given in table XI the strong influence of the temperature on the co-precipitation of potassium is evident. On account of this, it would be more convenient to make the determinations at a higher temperature. However, the solubility of the sodium salt is then increased and it would be difficult to obtain quite as accurate results after reprecipitation. In the interests of accuracy the later experiments were performed at 20°—17° C.

Influence of the composition of the reagent.

By decreasing the concentration of the reagent the co-precipitation of potassium is of course also decreased, but unfortunately the solubility of the sodium salt is simultaneously increased. In the beginning of this chapter it was proved, however, that magnesium did not enter into the potassium precipitate. Consequently the solubility of the potassium precipitate should not be considerably influenced by addition of magnesium ions, but the solubility of the triple acetate should be decreased. Magnesium ions might conveniently be added as magnesium chloride, (not as magnesium acetate as that would increase the acetate ion concentration), and at the same time the concentration of uranyl acetate might be diminished.

Experiments performed verify this. In the first experiments it was found that if the magnesium concentration was kept as high as possible (the reagent was saturated with magnesium chloride), markedly better results were not obtained, though the uranyl acetate concentration was reduced to $\frac{1}{3}$ of its former value. This is probably due to the strong hydration of the magnesium ions. The sensibility to sodium was however considerably increased. At lower magnesium chloride concen-

trations, however, much better results were obtained than when employing the original reagent. Yet it was not expedient to reduce the concentration of the uranyl acetate to less than $\frac{2}{3}$ of its original value because otherwise the range of sodium concentration with which it could be used would be greatly restricted.

The reagent best adapted to continued experiments was prepared as follows:

Uranyl acetate ($2 \text{ H}_2\text{O}$)	19 g
Magnesium turnings	25.5 g
Acetic acid 99—100 %	85 ml
Hydrochloric acid, equivalent to 12.0 g of magnesium turnings (about 164 ml 6 N HCl)	
Alcohol, 95 vol. %	475 ml
Water to make	1000 ml

The first reagent solutions were prepared from magnesium chloride ($6 \text{ H}_2\text{O}$). Some preparations of magnesium chloride labelled »chemically pure» could not be used on account of too high a percentage of sodium. One preparation of that sort contained no less than 0.54 % NaCl. Two preparations labelled »pro analysi» contained no more than 0.006 % NaCl and could therefore be used but were twelve times as expensive. The simplest way was to dissolve metallic magnesium in hydrochloric acid. The acid was standardized against magnesium by dissolving 6 g of magnesium turnings in 100 ml of the acid, diluting to a volume of 2000 ml and titrating a portion of it and an aliquot portion of the acid, diluted in the same way, with sodium hydroxide. In other respects the reagent was prepared as described on page 6. The hydrochloric acid was added before the acetic acid.

The experiments with this reagent were performed in the same way as before. All precipitations were made by adding 50 ml of the reagent to 20 ml of the solution and stirring for 1 hour. The determinations were made gravimetrically. The results are given in table XII.

Table XII.

Determination of sodium in the presence of potassium with the reagent containing magnesium chloride.

Amount of potassium added mg	Amount of sodium added mg	Amount of sodium found						Error, in percent, by use of the original reagent ¹		
		1. precipita- tion		2. precipita- tion		3. precipita- tion		1. prec.	2. prec.	3. prec.
		mg	error %	mg	error %	mg	error %			
0	10.01	9.944	-0.7							
0	7.500	7.500	0.0							
0	5.000	5.009	+0.2							
50	"	5.049	+1.0	4.995 ²	-0.1			+1.1	-0.2	
250	"	5.390	+7.8	4.997	-0.1			+160	+1.6	-0.2
500	"	8.306	+68	4.977	-0.5	4.952 ²	-1.0			
25	2.500	2.581	+1.2	2.498 ²	-0.1			+1.3	0.0	
200	"	5.729	+150	2.504	+0.2	2.493 ²	-0.3	+380	+2.4	-0.6
500	"	8.291	+230	2.529	+1.2	2.493 ²	-0.3			
0	1.001	0.998	-0.3							
25	"	1.022	+2.1	0.996 ²	-0.5			+1.0	-1.4	
75	"	1.036	+3.5	0.994 ²	-0.7			+20	-1.9	
150	"	4.043	+300	1.001	0.0	0.992 ²	-0.9	+690	+1.3	-2.2
500	"	8.627	+760	1.074	+7.3	1.016 ²	+1.5			
0	0.500	0.473	-5.4							
50	"	0.504	+0.8	0.476 ²	-4.8					
100	"	2.229	+350	0.500	0.0					
150	"	2.735	+450	0.489	-2.2	0.489 ²	-2.2			
200	"	5.928	+1100	0.518	+3.6	0.498 ²	-0.4			
250	"	6.225	+1100	0.521	+4.2	0.501 ²	+0.2			
500	"	8.292	+1600	0.527	+5.4	0.497 ²	-0.6			

¹ These results are taken from table VII. If two values are given in table VII, the average is given here.

² Reprecipitation made with 10 ml of solution and 25 ml of reagent.

When analyzing pure sodium chloride solutions it was found that the range of use of the reagent had been somewhat restricted. The precipitation of 10 mg of sodium was no longer complete. From a practical point of view this of no account, see p. 22. The precipitation of 7.5 mg of sodium was however complete. As to small amounts of sodium the new reagent was somewhat preferable. Thus the precipitation of 1 mg of sodium was very nearly complete after stirring for 1 hour.

In the presence of small amounts of potassium both reagents gave about the same errors. At large excesses of potassium the advantages of the new reagent appeared, which is evident if the relative errors are compared. In every case when two reprecipitations were required with the original reagent, only a single reprecipitation was necessary by using the new reagent. The accuracy of the final results was about the same, yet at a very large excess of potassium somewhat greater when using the new reagent.

The precipitation of 0.5 mg of sodium was not complete after 1 hour. At large excesses of potassium, however, the equilibrium of solution seems to establish itself more rapidly and therefore it was possible to determine 0.5 mg of sodium in the presence of a thousand fold excess of potassium (about 1 g of KCl) within an error of $\pm 1\%$. The method accordingly can be employed for analysis of the vegetable material previously mentioned.

A still larger excess of potassium must be removed, preferably as perchlorate, or the method may be employed which has been pointed out on p. 31, that is, addition of a known amount of sodium in order to reduce the ratio potassium : sodium. Such an analysis was made as a control on the potassium chloride sample mentioned in page 27. 950 mg of potassium chloride was dissolved in 20 ml of a solution containing 0.500 mg of sodium. 50 ml of the new reagent was added. Two reprecipitations were performed. The final de-

termination gave $0.541 - 0.500 = 0.041$ mg of sodium corresponding to a sodium percentage of 0.0043 %. The method mentioned on page 27 gave 0.0047 %.

7. Determination of sodium in the presence of lithium.

Kahane mentions that lithium has no influence on the determination of sodium, yet no experiments are referred to. In a later paper (1933) regarding a qualitative test for sodium with a similar reagent, KAHANE states that lithium gives a precipitate, probably lithium magnesium uranyl acetate, at a concentration of 0.1 %. No other statements as to the behaviour of Kahane's reagent in this respect, have been found in the literature.

CALEY & FOULK (1929), using the aqueous magnesium uranyl acetate reagent, prove that lithium interferes even in small amounts. Barber & Kolthoff, using the zinc uranyl acetate reagent, find that even the smallest amounts of lithium coprecipitate with sodium, and, therefore, work out a method to remove lithium as the fluoride.

As it is of importance to know the composition of the interfering lithium compound, it was prepared and analyzed. 5 g of sodium-free (vide infra) lithium carbonate was dissolved in an equivalent amount of hydrochloric acid and diluted to 40 ml. 100 ml of the reagent was added and the solution was stirred for 1 hour. The precipitate was filtered off by suction, washed with alcohol and acetone and dried in the air at room temperature. The appearance of the crystals will be seen from fig. 6. The colour is that of the corresponding sodium salt. 700 mg of the air-dried salt lost 0.2 mg in weight when heated to 100°C for $\frac{1}{2}$ hour. A qualitative test for magnesium gave a positive answer. The uranium percentage was determined by titration with dichromate, the magnesium percentage by precipitation as magnesium ammonium phosphate and as oxichinolate. The magnesium pyrophosphate,

however, was not quite free from lithium in spite of two reprecipitations. The acetic acid was distilled by steam from a solution of small volume containing phosphoric acid and was titrated with standard sodium hydroxide. The residue after

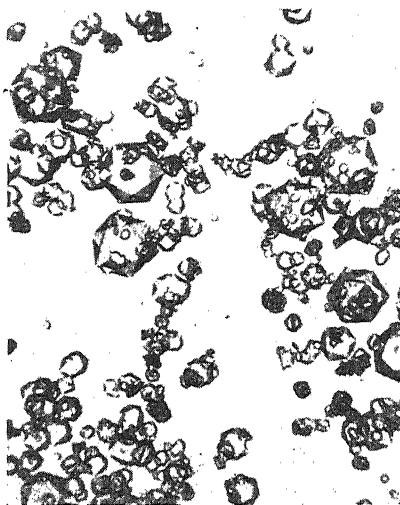


Fig. 6. 33 \times . $\text{LiMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

ignition was determined by igniting in an electric furnace at dull red heat. The results of analysis were, in per cent of the air-dried substance, the following:

	<i>Found:</i>	<i>Calc. for</i> $\text{LiMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 +$		
		7 H_2O	7.5 H_2O	8 H_2O
U	47.44	47.66	47.38	47.09
Mg	1.63 ¹ ; 1.60 ²	1.62	1.61	1.60
Ignition residue				
(MgU_2O_7 , $\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$)	60.67	60.95	60.59	60.23
CH_3CO_2	35.20	35.44	35.23	35.02

The composition agrees with $\text{LiMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. This salt seems not to have been described earlier.

¹ Determined as pyrophosphate.

² Determined as oxichinolate.

Experiments were made to find out the influence of the presence of lithium on the sodium determination. Lithium was added as the chloride. The commercial salts contained sodium. A C.P. lithium chloride contained 0.15 % NaCl, a C.P. lithium carbonate 0.22 % Na_2CO_3 . The lithium carbonate, however, could easily be obtained free from sodium by recrystallisation from water containing carbon dioxide. The carbonate was shaken with water at a carbon dioxide pressure of 1 atm. until it dissolved, the solution was filtered and the carbonate precipitated by boiling. The precipitate was sucked off and washed with hot water. After another recrystallisation it was found to be free from sodium. The preparation dried at 105°C was found to contain 99.6 % Li_2CO_3 , determined by dissolving in standard acid and titration with sodium hydroxide. The residue was probably water. The lithium chloride solution was prepared by dissolving the carbonate in an equivalent amount of hydrochloric acid.

The sodium determinations were performed as previously described: 50 ml of the reagent + 20 ml of the solution, stirring for 1 hour. The results are given in table XIII.

Also with equal amounts of lithium and sodium, the errors were large and reprecipitation must necessarily be made. Good results were obtained after 2 reprecipitations. In the extreme cases the errors amounted to + 0.4 %. Repeated precipitation reduced the errors to about ± 0.1 %. The co-precipitation varies with the sodium concentration analogously to the case when potassium is present.

So it was found possible to determine sodium in the presence of a 30—50 fold excess of lithium (5 mg Na + 920 mg LiCl, 1 mg Na + 310 mg LiCl) with an accuracy of about 0.1 %. At a larger excess of lithium the determinations can be made after addition of a known amount of sodium. The previously mentioned determinations of sodium in commercial lithium salts are made in such a way. The larger part of lithium may also be removed before the precipitation, probably best by alcoholic ammonium carbonate.

Table XIII.

Determination of sodium in the presence of lithium.

Amount of lithium added	Amount of sodium added mg	Amount of sodium found							
		1. precipita- tion		2. precipita- tion		3. precipita- tion		4. precipita- tion	
		mg	error %	mg	error %	mg	error %	mg	error %
5	5.000	5.291	+ 5.8	5.010	+ 0.2	4.995 ¹	- 0.1		
10	"	5.492	+ 9.8	5.018	+ 0.4	4.995 ¹	- 0.1		
25	"	6.530	+ 11	5.063	+ 1.3	5.006 ¹	+ 0.1		
50	"	8.846	+ 77	5.163	+ 3.3	5.009	+ 0.2		
100	"	13.60	+ 170	5.391	+ 7.8	5.019	+ 0.4	5.004 ¹	+ 0.1
150	"	15.99	+ 220	5.612	+ 12	5.021	+ 0.4	4.997 ¹	- 0.1
50	10.01	12.58	+ 26	10.11	+ 1.0	10.00	- 0.1		
"	2.500	7.632	+ 210	2.633	+ 5.3	2.513 ¹	+ 0.5		
"	1.001	6.594	+ 560	1.068	+ 6.7	1.002 ¹	+ 0.1		

8. Determination of sodium in the presence of rubidium and cesium.

Barber & Kolthoff have found that cesium and rubidium chloride gives no precipitate with the zinc uranyl acetate reagent. Sodium determinations in the presence of these salts seem not to have been performed.

For the following experiments a sodium free rubidium sulphate, specially prepared for another purpose, was used. A preparation of cesium chloride proved to contain 0.956 % NaCl, determined after separation of cesium as the perchlorate (see p. 27). Certainly a sodium free cesium chloride could easily have been obtained from the chloroplatinate or the perchlorate, but as the determination of sodium in the presence of cesium

¹ Reprecipitation made with 10 ml of solution and 25 ml of reagent.

did not present any difficulties this was omitted. Instead the results given in table XIV are corrected for the sodium percentage of the cesium chloride.

Table XIV.

Determination of sodium in the presence of cesium or rubidium. Amount of sodium added: 5.000 mg.

Amount of cesium or rubidium added mg	Amount of sodium found			
	1. precipitation		2. precipitation	
	mg	error %	mg	error %
1184 mg Cs	5.016	+0.3	5.000	0.0
395 " "	5.011	+0.2	4.996	-0.1
79 " "	5.008	+0.2	4.993	-0.1
150 " Rb	5.021	+0.4	5.004	+0.1
50 " "	5.012	+0.2	4.995	-0.1
10 " "	5.015	+0.3	5.001	0.0

The determinations were made by addition of 50 ml of the reagent to 20 ml of the solution and stirring for 1 hour. The results obtained after a single precipitation are a little too high, yet in no case more than 0.4 %. After double precipitation the errors do not amount to more than ± 0.1 %. At large concentrations of rubidium sulphate, this compound was precipitated on account of its low solubility in dilute alcohol.

9. Determination of sodium in the presence of ammonium salts.

According to Kahane ammonium salts have no influence on the sodium determination. Experiments are not referred to. This is also stated by Piper whose results, however, are sub-

ject to variations of such a magnitude, that a small influence may not be noticed.

Though the ammonium salts can be removed by careful heating or by oxidation with nitrohydrochloric acid, yet the following experiments* were considered to be of interest. This is because they offer an occasion to study the influence of some different anions, the influence of the ammonium ion being of little account. The influence of ammonium perchlorate was of special interest as a large excess of potassium may have been separated with that reagent.

The ammonium sulphate and oxalate used were as nearly free from sodium as not to need any further purification. The ammonium chloride contained 0.001 % of Na^1 and was purified by slow sublimation. The ammonium perchlorate (*»pro analysi»* from a well-known German firm) contained 0.146 % of NaClO_4 and was purified by recrystallisation from water. The ammonium nitrate contained 0.0004 % of Na. The results given in table XV are corrected for this percentage.

The determinations were performed by addition of 50 ml of the reagent to 20 ml of the solution and stirring for 1 hour. The reprecipitations were made with 25 ml of the reagent and 10 ml of solution.

The chloride, perchlorate, nitrate and sulphate of ammonium had little influence on the result. The presence of ammonium sulphate seemed to retard the appearance of the first precipitate considerably, nevertheless the results are only 0.2 % too low at the largest sulphate concentration. At still larger concentrations the ammonium sulphate precipitated, on account of its low solubility in dilute alcohol.

¹ Determination of 5.000 mg of sodium in the presence of 3.75 g of ammonium chloride gave, after double precipitation, 5.034 mg of sodium. From this result the sodium percentage is calculated to be 0.00092 % Na. 10.0 g of ammonium chloride were expelled by heating in a platinum dish, the residue was dissolved in dilute hydrochloric acid and evaporated to dryness. After dissolving in 2 ml of water and precipitating with 5 ml of the reagent, 6.5 mg of precipitate was obtained corresponding to 0.00098 % of Na.

Table XV.

Determination of sodium in the presence of ammonium salts. Amount of sodium added: 5.000 mg.

Amount of ammonium salt added	Amount of sodium found			
	1. precipitation		2. precipitation	
	mg	error %	mg	error %
3.75 g NH_4Cl	5.022	+0.4	5.000	0.0
1.25 " "	5.009	+0.2	4.994	-0.1
0.25 " "	5.001	0.0	4.994	-0.1
3.00 " NH_4ClO_4	5.012	+0.2	5.001	0.0
1.00 " "	5.006	+0.1	4.995	-0.1
0.20 " "	5.004	+0.1	4.994	-0.1
7.00 " NH_4NO_3	5.027	+0.5	5.000	0.0
2.00 " "	5.027	+0.5	5.004	+0.1
0.50 " "	5.015	+0.3	4.997	-0.1
1.00 " $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5.013	+0.3	4.988	-0.2
0.50 " "	5.013	+0.3	4.995	-0.1
0.10 " "	5.010	+0.2	4.995	-0.1
0.75 " $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.366	-53	—	—
0.25 " "	4.824	-3.5	—	—
0.050 " "	5.018	+0.4	4.994	-0.1
0.025 " "	5.013	+0.3	4.998	0.0

Addition of ammonium oxalate caused incomplete precipitation. This is easily accounted for: the oxalic acid formed complex ions with uranium as well as with magnesium and so the concentration of the precipitating ions were reduced.

10. Determination of sodium in the presence of magnesium, calcium, strontium or barium.

The very fact that magnesium is a constituent of the reagent gives rise to the assumption that its presence in moderate amounts does not interfere with the determination of sodium. In the presence of magnesium in such quantities that its concentration in the solution is larger than its concentration in the reagent, there is, however, a risk for triple acetate to precipitate from the reagent. Now previous experiments (see p. 18) have proved that the reagent contains so small amounts of sodium that these, if precipitated, cannot appreciably alter the results. This is further confirmed by the following experiment.

Sodium determinations were made in solutions containing 5.000 mg of sodium and varying amounts of magnesium chloride ('pro analysi', not quite free from sodium, see below). The volume of the solution was 20 ml, that of the reagent 50 ml. It was stirred for 1 hour. At these high magnesium concentrations the precipitate formed very rapidly and it was necessary to make another precipitation to eliminate the influence of the increased occlusion.

From the results given in table XVI, it is evident that the sodium percentage of the magnesium chloride was the same within the experimental errors, independent of whether the magnesium concentration of the solution was lower or higher than that of the reagent (13.5 g Mg/lit. corresponding to 5.7 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in the amount of reagent here used). Therefore, it was proved that there were no errors due to the sodium contents of the reagent.

According to Kahane, calcium has no interfering action on the sodium determination. No results are given.

This is also stated by Piper, who further states that the presence of barium in small amounts does not interfere. In the presence of larger amounts of barium, too high results are obtained for sodium.

Table XVI.

Determination of the sodium percentage of magnesium chloride. Amount of sodium added: 5.000 mg.

Amount of $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ added g	Amount of sodium found		Excess of sodium found mg	Sodium, per cent of $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
	1. prec. mg	2. prec. mg		
2.51	5.103	5.091	0.091	0.00353
5.85	5.226	5.207	0.207	0.00363
12.54	5.489	5.450	0.450	0.00359
16.72	5.661	5.588	0.588	0.00352

Determination of sodium in the presence of strontium by the magnesium uranyl acetate reagent seems not to have been investigated. Barber & Kolthoff state that zinc uranyl acetate gives a precipitate with strontium salts, probably strontium acetate, and therefore they do not continue the investigation.

The author's own experiments proved that a precipitate was at once obtained by addition of the reagent to a dilute solution of strontium chloride. That, however, was due to the fact that the strontium chloride (*»reinst. krist.»* from a well-known German firm) contained 3.8 % NaCl. The salt was purified by double precipitation with ammonium carbonate from dilute solution (100 g $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 4 lit.). The carbonate was dissolved in hydrochloric acid and crystallized as $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. The salt thus obtained gave no precipitate with the reagent, nor with zinc uranyl acetate solution according to Barber & Kolthoff.

The barium chloride ($\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, *»pro analysi«*) was sufficiently free from sodium. The calcium chloride ($\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, *»pro analysi«*) contained probably 0.00028 % of Na as will be seen from table XVII.

At the highest concentration of calcium investigated, a precipitate consisting of needle-shaped crystals was obtained,

Table XVII.

Determination of sodium in the presence of calcium, strontium or barium. Amount of sodium added: 5.000 mg.

Determination performed in the presence of	Amount of sodium found			
	1. precipitation		2. precipitation	
	mg	error %	mg	error %
3000 mg Ca	5.159	+ 3.3	5.046	+ 0.9 ¹
1000 " "	5.039	+ 0.8	5.016	+ 0.3 ¹
200 " "	5.015	+ 0.3	5.000	0.0 ¹
100 " "	5.001	0.0	4.992	— 0.2
25 " "	5.009	+ 0.2	4.995	— 0.1
"	5.021	+ 0.4	5.007	+ 0.1
2000 " Sr	5.069	+ 1.4	4.989	— 0.2
500 " "	5.016	+ 0.3	4.994	— 0.1
100 " "	5.001	0.0	4.991	— 0.2
50 " "	5.009	+ 0.2	4.994	— 0.1
3000 " Ba	5.024	+ 0.5	4.854	— 2.9
1000 " "	5.103	+ 2.1	4.985	— 0.3
200 " "	5.022	+ 0.4	5.000	0.0
100 " "	5.010	+ 0.2	4.995	— 0.1
50 " "	5.003	+ 0.1	4.991	— 0.2
10 " "	5.010	+ 0.2	4.994	— 0.1

probably calcium uranyl acetate. This precipitate was easily dissolved by washing. After reprecipitation, the errors amounted to 0.0—–0.2 % if correction was applied for the probable sodium contents of the calcium chloride.

The presence of strontium gave rise to similar errors. The

¹ If the sodium contents of the preparation of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ used are supposed to be 0.00028 %, these errors are 0.0, 0.0, and —0.1 %.

² 20 ml of a saturated calcium sulphate solution.

appearance of the precipitate was retarded at the higher concentrations. After reprecipitation the errors are about -0.1 — -0.2 %.

The presence of barium caused too high results at the first precipitation. After another precipitation, however, too low results were obtained at the highest barium concentrations. This may be explained by assuming that the presence of barium reduces the acetate ion concentration by the formation of complex ions, as acetate ions often form complexes of the type $[M_2^II(CH_3CO_2)_2]^{..}$ with bivalent metals.

Summary.

A critical study of the sodium determination by the alcoholic magnesium uranyl acetate reagent has been made.

The results of analysis are strongly influenced by changes in the precipitating conditions. Under certain conditions good results were obtained.

In the presence of excessive amounts of lithium and potassium large positive errors are obtained. Lithium is co-precipitated as lithium magnesium uranyl acetate, potassium as potassium uranyl acetate. The errors are eliminated by reprecipitation. In the presence of potassium better results are obtained by reducing the uranyl concentration of the reagent. At the same time the solubility of the sodium magnesium uranyl acetate is reduced by addition of magnesium chloride.

The presence of rubidium, cesium, ammonium, magnesium, calcium, strontium and barium causes small positive errors. These are eliminated by reprecipitation. In the presence of a very large excess of barium too low results are obtained after reprecipitation.

The chloride, perchlorate, nitrate and sulphate of ammonium have little influence on the result. Ammonium oxalate in excessive amounts causes negative errors.

Sammanfattning.

Avhandlingens titel: *Bestämning av natrium i närvaro av de andra alkalimetallerna, ammonium och de alkaliska jordartsmetallerna.*

Metoden att bestämna natrium som natriummagnesiumuranylacetat med ett alkoholiskt magnesiumuranylacetatrea-gens har ägnats en kritisk granskning.

Analysresultaten påverkas starkt av variationer i utfällningsbetingelserna. Under vissa, i arbetet närmare angivna betingelser, kunde dock goda resultat uppnås.

Närvaron av litium och kalium i tillräckliga mängder förorsaka stora positiva fel genom medutfällning. Litium utfaller härvid som litiummagnesiumuranylacetat, kalium som kaliumuranylacetat. I bägge fallen kunna felen elimineras genom omfällning. Vid närvaro av kalium kunde dessutom bättre resultat erhållas genom minskning av reagensets uranylkoncentration. Magnesiumkoncentrationen måste därvid ökas genom tillsats av magnesiumklorid.

Närvaron av rubidium, cäsium, ammonium, magnesium, kal-cium, strontium och barium förorsaka endast små positiva fel. Även dessa kunna elimineras genom omfällning. Vid närvaro av mycket stora överskott av barium kunna efter omfällning något för låga resultat erhållas.

Ammoniumklorid, -perklorat, -nitrat och -sulfat ha obetydlig inverkan på resultatet. Ammoniumoxalat i tillräcklig mängd förorsakar negativa fel.

References.

- ALTEN, F. & WEILAND, H., 1933. Die Natriumbestimmung in Kalisalzen und Kaliohsalzen nach der Uranylacetatmethode. Mitt. der Kali-Forschungsanstalt 75, p. 11—16.
- BARBER, H. H. & KOLTHOFF, I. M., 1928. A specific reagent for the rapid gravimetric determination of sodium. *J. Am. Chem. Soc.* 50, p. 1625—1631.
- , 1929. Gravimetric determination of sodium by the uranyl zinc acetate method. II. Application in the presence of rubidium, cesium, potassium, lithium, phosphate or arsenate. *J. Am. Chem. Soc.* 51, p. 3233—3237.
- BLANCHETIÈRE, A., 1923. Sur une méthode du dosage du sodium. *Bull. Soc. Chim. France* 33, p. 807—818.
- CALEY, E. R. & FOULK, C. W., 1929. A gravimetric and colorimetric method for the direct determination of sodium. *J. Am. Chem. Soc.* 51, p. 1664—1674.
- EGNER, H., 1929. Kadmium som reduktionsmedel i den kemiska analysen. *Svensk Kem. Tidskr.* XLI, p. 240—243.
- KAHANE, E., 1930. Le dosage du sodium par la méthode à l'uranyle. *Bull. Soc. Chim. France* 47, p. 382—404.
- , 1933. Recherche du sodium sous forme d'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium. *Bull. Soc. Chim. France* 53, p. 555—563.
- KOLTHOFF, I. M. & LINGANE, J. J., 1933. The volumetric determination of uranium with potassium dichromate as reagent and the application of the method to the indirect titration of minute quantities of sodium. *J. Am. Chem. Soc.* 55, p. 1871—1876.
- KÖGLER, F., 1935. Die Bestimmung von Natrium als Natrium-Magnesium-Uranylacetat. *Angew. Chem.* 48, p. 561—565.
- PIPER, C. S., 1932. The determination of sodium by precipitation as the triple salt sodium-uranyl-magnesiumacetate. *J. Agric. Sci.* 22, p. 676—687.
- SARVER, L. A. & KOLTHOFF, I. M., 1931 *a*. Diphenylamine sulfonic acid as a new oxidation-reduction indicator. *J. Am. Chem. Soc.* 53, p. 2902—2905.
- , 1931 *b*. Indicator corrections for diphenylamine, diphenylbenzidine and diphenylamine sulfonic acid. *J. Am. Chem. Soc.* 53, p. 2906—2909.
- TREADWELL, W. D., 1922. Reduktionen mit Cadmium in der Massanalyse II. *Helv. Chim. Acta.* 5, p. 732—736.

Studien über die Festlegung der Phosphorsäure in Gytjåböden. II.

Von G. TORSTENSSON und SIGURD ERIKSSON.

Aus dem Institut für allg. Ackerbaulehre.

Die im ersten Teil dieser Arbeit (TORSTENSSON & ERIKSSON, 1938) mitgeteilten Gefässversuche über Phosphatdüngung zu Gytjåböden wurden durch Untersuchungen über den Verbleib des Düngers bei verschiedener Art der Placierung ergänzt.

Durch eine grosse Zahl von Untersuchungen aus verschiedenen Ländern ist festgestellt worden, dass die Phosphorsäure des Superphosphats normalerweise sehr wenig im Boden beweglich ist. So konnte FRANCK (1935) für schwedische Verhältnisse feststellen, dass beispielsweise eine Kopfdüngung zu Weiden zu einer Anreicherung der obersten Zentimeter der Ackerkrume führte, während die darunterliegenden Schichten sehr wenig von der Düngung beeinflusst wurden. Diese Untersuchungen bezogen sich auf normale Mineralböden.

Um zu sehen, wie die bei unseren Versuchen verwendeten Gytjåböden sich in dieser Beziehung verhielten, haben wir nach erfolgter Ernte den Boden der verschiedenen Gefässe horizontweise auf lösliche Phosphorsäure untersucht und zwar nach der Laktatmethode von EGNÉR (1932). Bei den Versuchen des Jahres 1936 wurde ausserdem auch die wasserlösliche Phosphorsäure bestimmt. Weiter wurde auch der pH-Wert festgestellt.

Die Probenahme aus den Gefässen der Versuche 10 und 14/1936 und 10/1937 erfolgte mit einem Bohrer aus um je

5 cm auseinander liegenden Horizonten, während die Proben aus den Kasten der Versuche 23 und 24/1937 mit einer für diesen Zweck hergestellten kleinen Schaufel in je 2 cm Abstand genommen wurden.

Die Analysendaten sind in den Tabellen 1—9 wiedergegeben.

Was zunächst die Gefässversuche 10 und 14/1936 betrifft (Tabelle 1 und 2), so zeigen die Analysendaten deutlich, dass das Superphosphat zu einer Phosphatanreicherung des Bodens nur in den Horizonten geführt hat, in denen es von Anfang an niedergelegt worden war. Eine Bewegung der Phosphorsäure hat infolgedessen nicht stattgefunden.

Es geht weiter aus den Tabellen hervor, dass die Zahlen der laktat- und wasserlöslichen Phosphorsäure der verschiedenen Bodenhorizonte sehr gut übereinstimmen. Der sehr kleinen Schwankungen wegen ist es aber bedeutend schwerer, die Differenzen zwischen den verschiedenen Bodenhorizonten aus den Daten der wasserlöslichen Phosphorsäure abzulesen als aus den viel grösseren Laktatzahlen.

Die entsprechenden Gefässversuche des Jahres 1936 wurden, wie bereits mitgeteilt (1938), in der üblichen Weise bewässert, aber trotz dieser starken Begiessung während der ganzen Vegetationsperiode verblieb wie gesagt, die Phosphorsäure in den Schichten, in denen sie von Anfang an placiert worden war. Dies ist um so bemerkenswerter, als die höchsten in diesen Versuchen von uns pro Einheit Bodensubstanz benutzten Phosphatmengen ungefähr dem Zehnfachen der unter normalen Feldbedingungen benutzten entsprechen. Man dürfte deshalb annehmen können, dass die Phosphorsäure des Superphosphats auf diesem Boden unter Feldbedingungen nur in mechanischer Weise beweglich ist und ein Verschleppen durch das Regenwasser normalerweise als ausgeschlossen betrachtet werden kann.

Die pH-Werte der verschiedenen Horizonte scheinen von der Phosphatdüngung nicht beeinflusst worden zu sein. Dagegen zeigen sie eine Tendenz, in den obersten Horizonten

etwas niedriger zu werden, was auf die Bewässerung zurückzuführen sein dürfte.

Die Bodenproben des Versuches 10/1937 (Tabelle 3) sind nur auf laktatlösliche Phosphorsäure und pH-Wert untersucht worden. Auch in diesem Falle zeigen die Analysendaten dasselbe Bild, indem die Phosphorsäure des Superphosphats dort festgelegt wurde, wo die Düngung placiert war.

Schon in den vorher erwähnten Versuchen waren die Grenzen der Phosphatanreicherung hier und da etwas verschoben, und das ist im Versuch 10/1937 noch mehr der Fall. Diese Erscheinung dürfte darin ihre Erklärung finden, dass der Boden während des Sommers sich gesetzt oder gepackt hatte, wodurch die Grenzen für die Düngerplacierung sich verschoben.

Im Versuch 10/1937 konnte keine Abnahme der pH-Werte in den obersten Horizonten wahrgenommen werden. Da dieser Versuch im Gegensatz zu den zwei vorher erwähnten durch kapillaren Aufstieg von unten bewässert worden war, bestätigen diese Befunde unsere Annahme, dass die in den Versuchen 10 und 14/1936 festgestellten niedrigeren pH-Werte der oberen Horizonte durch die Begiessung hervorgerufen worden waren.

Auch bei den Spezialversuchen 23 und 24/1937, die vorgenommen wurden, um die Wurzelentwicklung bei verschiedener Art der Düngerverabreichung zu studieren, wurde die Festlegung der Phosphorsäure untersucht (Tab. 4—9).

Die Probenahme erfolgte bereits vor dem Schossen der Pflanzen und wurde in der Weise vorgenommen, dass die Proben von der Vorderseite aus den geöffneten Kasten herausgenommen wurden. Hierbei waren die Superphosphatrückstände hier und da noch zu sehen. Die Indexziffer ¹ in den Tabellen gibt solche Probestellen an, bei denen derartige Rückstände gefunden wurden. Die Indexziffer ² dagegen gibt an, dass die Wurzelentwicklung in diesem Horizont ganz besonders stark war.

Die Analysendaten der Tabelle 4—9 zeigen dasselbe Bild wie die anderen Versuche. Auch in diesem Falle ist die Phosphorsäure des Superphosphats dort festgelegt worden, wo

Tab. I.

Laktat- und Wasserlösliches P_2O_5 und pH-Werte der verschiedenen Bodenhorizonte nach der Ernte. Gefässversuch 10/1936.

		Düngerintensität in gr Superphosphat pro Gefäss													
		2		4		6		8		10					
Horizont	Laktat- lösliches P_2O_5 mg pro 100 gr	Was- serlös- P_2O_5 mg pro 100 gr		Lak- tatlös- P_2O_5 mg pro 100 gr		Was- serlös- P_2O_5 mg pro 100 gr		Lak- tatlös- P_2O_5 mg pro 100 gr		Was- serlös- P_2O_5 mg pro 100 gr		Lak- tatlös- P_2O_5 mg pro 100 gr		Was- serlös- P_2O_5 mg pro 100 gr	
		pH		pH		pH		pH		pH		pH		pH	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<i>Mon. a. Ge- wöhnliches Superphos- phat im Ho- rizont 0—20 cm einge- mischt</i>	0—5 cm	3.8	0.4	4.1	5.0	1.0	4.3	8.5	4.2	9.8	1.8	4.3	11.8	2.8	4.2
	5—10 "	3.5	0.8	4.1	5.7	1.2	4.3	8.2	4.2	10.6	2.0	4.3	12.0	2.8	4.2
	10—15 "	3.6	0.8	4.1	5.5	1.2	4.4	7.2	4.2	12.0	2.4	4.3	11.8	3.6	4.3
	15—20 "	3.6	0.6	4.2	7.0	1.4	4.4	7.2	4.3	11.8	2.4	4.4	10.0	3.0	4.4
	20—25 "	1.8	0.4	4.3	4.2	1.0	4.4	2.5	4.3	7.1	1.2	4.4	2.2	1.2	4.3
	25—30 "	1.7	0.6	4.3	1.6	0.8	4.3	1.7	4.3	2.0	0.4	4.3	1.8	1.2	4.3
	30—35 "	1.8	0.4	4.2	1.6	0.4	4.4	1.5	4.4	2.0	0.4	4.3	1.8	1.0	4.3
	35—40 "	1.7	0.4	4.2	1.6	0.4	4.4	1.6	4.4	1.8	0.4	4.3	1.8	1.0	4.2

<i>Mon. b. Ge- wöhnliches Superphos- phat im Ho- rizont 0—5 cm einge- misch</i>	0—5 cm	6.1	0.6	4.2	22	4.0	4.3	29	6.0	4.3	39	10.0	4.3	54	11.8	4.2
	5—10 »	6.7	0.8	4.0	1.6	0.6	4.2	12.4	2.0	4.2	12.3	1.6	4.1	6.1	1.4	4.2
	10—15 »	2.6	0.4	4.2	1.2	0.4	4.2	2.2	0.6	4.3	3.5	0.6	4.2	3.8	1.4	4.2
	15—20 »	1.7	0.2	4.1	1.3	0.6	4.2	2.6	0.6	4.4	2.5	0.4	4.2	2.8	1.2	4.2
	20—25 »	1.6	0.2	4.1	1.3	0.6	4.2	2.2	0.6	4.4	2.0	0.6	4.3	2.0	1.4	4.1
	25—30 »	1.6	0.4	4.2	1.2	0.6	4.2	1.7	0.4	4.5	1.8	0.4	4.4	1.8	1.2	4.3
	30—35 »	1.8	0.2	4.2	1.4	0.6	4.3	2.2	0.4	4.4	1.4	0.6	4.4	1.6	1.2	4.4
<i>Mon. c. Ge- wöhnliches Superphos- phat bei 10 cm eingelegt</i>	35—40 »	2.0	0.4	4.3	1.3	0.4	4.4	1.6	0.6	4.4	1.4	0.4	4.4	1.6	1.8	4.3
	0—5 cm	1.8	0.2	4.2	1.3	0.6	4.1	1.4	0.4	4.1	2.0	0.4	4.2	1.2	1.2	4.1
	5—10 »	3.8	0.6	4.2	1.2	0.6	4.2	0.8	0.4	4.2	1.6	0.4	4.2	1.2	1.6	4.2
	10—15 »	18.2	2.4	4.5	14.0	0.4	4.3	11.8	1.8	4.3	33	7.0	4.4	34	7.0	4.2
	15—20 »	2.0	0.2	4.2	1.7	0.6	4.3	1.6	0.2	4.3	2.4	0.6	4.4	3.2	1.2	4.3
	20—25 »	1.6	0.2	4.2	1.4	0.6	4.2	1.0	0.4	4.2	1.8	0.4	4.4	1.6	1.2	4.3
	25—30 »	1.8	0.4	4.3	1.3	1.6	4.4	1.0	0.2	4.3	1.6	0.4	4.3	1.2	2.4	4.3
<i>Mon. d. Ge- wöhnliches Superphos- phat bei 20 cm eingelegt</i>	30—35 »	1.8	0.4	4.3	1.4	0.6	4.4	1.0	0.4	4.4	1.6	0.4	4.3	2.0	0.6	4.3
	35—40 »	1.8	0.4	4.4	1.6	0.6	4.4	1.2	0.4	4.4	1.6	0.4	4.4	1.7	0.4	4.3
	0—5 cm	1.8	0.6	4.5	1.6	0.8	4.5	1.6	0.6	4.6	1.8	1.6	4.4	1.6	0.6	4.4
	5—10 »	1.7	0.4	4.3	1.3	0.6	4.3	1.2	0.4	4.6	1.5	1.2	4.4	1.6	0.8	4.4
	10—15 »	1.7	0.4	4.2	1.4	0.8	4.3	1.8	0.6	4.4	1.5	3.0	4.4	1.6	0.6	4.4
	15—20 »	2.0	0.4	4.1	1.3	3.6	4.3	2.9	0.8	4.5	4.0	10.0	4.6	4.3	9.0	4.8
	20—25 »	4.7	0.8	4.4	18.2	0.8	4.5	16.2	3.6	4.7	2.2	1.4	4.5	15.5	3.4	4.8
	25—30 »	1.8	0.4	4.4	3.0	0.6	4.3	3.3	0.8	4.5	1.8	1.2	4.4	2.4	0.6	4.4
	30—35 »	1.3	0.8	4.4	1.7	0.4	4.3	2.0	0.4	4.4	1.6	1.2	4.4	1.6	0.4	4.4
	35—40 »	1.3	0.6	4.4	1.7	1.6	4.3	1.8	0.4	4.4	1.5	1.2	4.4	1.8	0.6	4.5

Tab. 2.

Laktat- und wasserlösliches P_2O_5 und pH-Werte der verschiedenen Bodenhorizonte nach der Ernte, Gefässversuch 14/1936.

Düngerintensität in gr Superphosphat pro Gefäss															
2			4			6			8			10			
Horizont	Lak- tatlöst. serlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr		Lak- tatlöst. serlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr		Lak- tatlöst. serlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr		Lak- tatlöst. serlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr		Lak- tatlöst. serlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr		Was- tatlöst. serlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr				
	pH		pH		pH		pH		pH		pH				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<hr/>															
Mom. a. Ge- wöhnliches Superphos- phat im Horizont 0—5 cm eingemischt	0—5 cm	10.6	2.2	4.3	21	4.0	4.3	33	7.6	4.3	42	9.0	4.3	13.6	4.3
	5—10 "	5.6	1.2	4.1	8.4	1.6	4.2	10.4	2.2	4.3	12.3	1.8	4.2	4.6	4.2
	10—15 "	1.8	0.8	4.1	2.4	0.6	4.2	4.0	0.8	4.3	3.1	1.0	4.3	5.0	4.2
	15—20 "	1.6	0.8	4.3	1.6	0.8	4.2	2.2	0.6	4.4	2.6	0.8	4.3	2.0	4.2
	20—25 "	1.8	0.8	4.4	2.0	0.8	4.3	1.8	0.6	4.3	2.4	0.6	4.3	1.8	4.2
	25—30 "	1.6	1.2	4.4	1.8	0.6	4.3	1.8	0.6	4.4	2.0	0.6	4.3	2.2	4.3
	30—35 "	1.6	1.2	4.4	2.0	0.8	4.1	1.2	0.6	4.4	2.2	0.8	4.3	1.4	4.3
	35—40 "	1.6	1.2	4.4	1.8	0.6	4.4	1.2	0.6	4.4	2.0	0.6	4.3	1.6	4.4

<i>Mom. b. Ge- körntes Su- perphos- phat im Ho- rizont 0-5 cm einge- mischt</i>	0-5 cm	0.4	2.0	4.3	18.4	3.0	4.3	25	6.0	4.2	4.3	9.0	4.2	49	10.4	4.2
	5-10 »	5.2	0.8	4.3	7.4	1.4	4.2	3.8	1.2	4.2	4.3	2.0	4.3	18.4	2.8	4.2
	10-15 »	1.8	0.6	4.3	1.6	0.1	4.2	1.8	0.6	4.2	4.4	0.8	4.4	4.4	0.6	4.3
	15-20 »	1.5	0.6	4.3	1.8	0.4	4.2	1.6	0.8	4.2	4.4	0.6	4.4	2.2	0.6	4.3
	20-25 »	1.5	0.6	4.3	1.6	2.8	4.2	1.8	0.8	4.3	4.4	0.8	4.4	2.0	0.6	4.3
	25-30 »	1.5	0.4	4.3	1.5	0.4	4.4	2.0	0.6	4.3	4.4	0.6	4.3	2.0	0.6	4.4
	30-35 »	1.5	0.6	4.3	1.6	0.2	4.4	1.2	0.6	4.3	4.4	0.6	4.4	2.0	0.4	4.3
	35-40 »	1.5	0.4	4.4	1.6	0.6	4.4	1.4	0.6	4.4	4.4	0.8	4.4	1.8	0.6	4.3
<i>Mom. c. Ge- körntes Su- perphos- phat bei 5 cm einge- legt</i>	0-5 cm	2.0	0.6	4.2	3.2	0.6	4.2	22	3.8	4.1	4.2	1.4	4.2	2.0	0.6	4.1
	5-10 »	7.2	0.6	4.3	18.0	2.4	4.1	7.2	1.2	4.3	4.3	4.2	4.3	32	5.6	4.2
	10-15 »	1.8	0.8	4.4	2.2	0.4	4.3	1.8	0.6	4.5	4.4	0.8	4.4	2.8	0.6	4.4
	15-20 »	2.2	1.0	4.4	1.6	0.6	4.3	1.4	0.8	4.3	4.4	0.8	4.4	1.6	0.6	4.4
	20-25 »	1.6	0.6	4.4	1.6	0.6	4.3	1.4	0.8	4.4	4.4	0.8	4.4	1.4	1.4	4.4
	25-30 »	1.6	0.6	4.4	1.6	0.8	4.4	1.4	0.8	4.4	4.4	0.8	4.3	1.4	0.4	4.4
	30-35 »	1.6	0.6	4.4	1.4	0.6	4.5	1.4	0.8	4.4	4.4	1.0	4.4	1.4	1.0	4.5
	35-40 »	2.0	0.6	4.5	1.4	0.6	4.4	1.4	0.8	4.4	4.4	0.8	4.3	1.4	0.4	4.4
<i>Mom. d. Ge- körntes Su- perphos- phat bei 10 cm einge- legt</i>	0-5 cm	1.6	0.6	4.1	2.2	0.8	4.1	1.5	1.0	4.3	4.1	0.8	4.1	2.0	1.0	4.2
	5-10 »	1.5	0.6	4.1	2.4	0.6	4.2	1.4	0.6	4.2	4.1	2.0	4.1	9.6	1.4	4.2
	10-15 »	5.4	1.0	4.3	9.2	1.4	4.4	2.0	3.0	4.4	4.3	2.6	4.3	15.6	2.2	4.2
	15-20 »	1.8	0.6	4.3	1.8	0.6	4.3	2.4	0.8	4.4	4.3	1.0	4.3	2.8	0.8	4.3
	20-25 »	1.6	0.6	4.3	1.6	0.6	4.4	1.5	1.0	4.4	4.3	1.0	4.3	1.8	0.8	4.3
	25-30 »	1.8	0.6	4.4	1.5	0.6	4.4	1.4	0.8	4.4	4.4	1.0	4.4	1.8	0.8	4.3
	30-35 »	1.8	0.6	4.4	1.6	0.6	4.4	1.5	0.8	4.5	4.4	0.8	4.4	1.8	0.8	4.4
	35-40 »	1.8	0.6	4.4	1.6	0.6	4.4	1.4	4.0	4.5	4.4	0.8	4.4	1.8	0.6	4.5

Tab. 3.

Laktatlösliches P_2O_5 und pH-Werte der verschiedenen Bodenhorizonte nach der Ernte. Gefäßversuch 10.1937.

		Düngerintensität in gr Superphosphat pro Gefäß									
		2		4		6		8		10	
	Horizont	Laktatlösl. P_2O_5 mg pro 100 gr	pH	Laktatlösl. P_2O_5 mg pro 100 gr	pH	Laktatlösl. P_2O_5 mg pro 100 gr	pH	Laktatlösl. P_2O_5 mg pro 100 gr	pH	Laktatlösl. P_2O_5 mg pro 100 gr	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Serie:	0—5 cm	8.0	4.6	14.0	4.5	46	4.4	46	4.6	62	4.1
Gewöhnliches	5—10 "	6.0	4.6	13.8	4.6	16.4	4.5	18.0	4.5	46	4.5
Superphosph.	10—15 "	1.8	4.5	4.2	4.5	2.4	4.4	5.4	4.5	16.0	4.1
Mom. a. Im	15—20 "	1.8	4.4	1.6	4.4	1.6	4.4	1.2	4.5	2.8	4.5
Horizont 0	20—25 "	1.6	4.4	1.4	4.3	1.2	4.4	0.8	4.5	1.8	4.5
—5 cm ein-	25—30 "	1.6	4.4	1.2	4.4	1.0	4.5	0.8	4.5	2.0	4.5
gemischt	30—35 "	1.6	4.5	1.4	4.4	1.0	4.5	0.8	4.5	1.8	4.6
	35—40 "	1.6	4.6	1.2	4.4	1.2	4.6	1.2	4.5	2.2	4.5
Mom. b. Bei	0—5 cm	1.2	4.7	1.0	4.5	1.2	4.6	1.2	4.5	2.0	4.9
5 cm ein-	5—10 "	4.8	4.8	10.8	4.5	15.2	4.6	1.0	4.5	67	4.6
gelegt	10—15 "	4.2	4.6	2.6	4.4	3.6	4.5	73	4.5	6.2	4.4
	15—20 "	1.6	4.5	1.4	4.4	1.6	4.5	2.2	4.5	2.0	4.4
	20—25 "	1.4	4.5	1.2	4.5	1.2	4.5	1.2	4.5	1.8	4.5
	25—30 "	1.6	4.7	1.2	4.5	1.0	4.6	1.2	4.5	1.8	4.5
	30—35 "	1.6	4.7	1.2	4.5	1.0	4.6	1.2	4.5	1.8	4.5
	35—40 "	1.6	4.6	1.2	4.6	1.2	4.6	1.8	4.4	2.2	4.6
Mom. c. Im	0—5 cm	2.2	4.5	8.6	4.4	13.2	4.6	15.8	4.4	43	4.5
Horizont	5—10 "	3.4	4.3	9.8	4.4	15.0	4.5	14.0	4.4	51	4.4
0—10 cm	10—15 "	5.2	4.7	6.6	4.4	15.6	4.5	7.6	4.4	5.2	4.4
eingemischt	15—20 "	1.6	4.4	1.2	4.4	1.4	4.5	2.2	4.4	2.6	4.5
	20—25 "	1.6	4.5	1.2	4.4	4.0	4.4	1.0	4.5	2.2	4.5
	25—30 "	2.0	4.6	1.2	4.4	1.6	4.4	0.8	4.7	3.2	4.5
	30—35 "	2.0	4.7	1.2	4.5	1.8	4.5	0.8	4.8	2.4	4.6
	35—40 "	2.0	4.9	1.2	4.4	1.2	4.5	1.0	4.7	8.0	4.5

Tab. 3. Forts.)

	Horizont	Düngerintensität in gr Superphosphat pro Gefäß									
		2		4		6		8		10	
		Lak- tatlös. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH	Lak- tatlös. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH	Lak- tatlös. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH	Lak- tatlös. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH	Lak- tatlös. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Mom. d.</i> Bei 10 cm ein- gelegt	0— 5 cm	1.2	4.5	1.2	4.6	1.2	4.5	1.2	4.4	1.4	4.4
	5—10 »	1.0	4.5	1.0	4.4	1.6	4.5	1.0	4.4	30	4.5
	10—15 »	5.0	4.5	10.8	4.4	37	4.5	13.2	4.5	48	4.4
	15—20 »	2.2	4.5	7.4	4.4	2.8	4.5	4.4	4.5	2.8	4.3
	20—25 »	1.0	4.5	1.6	4.4	1.2	4.5	1.6	4.7	1.4	4.4
	25—30 »	1.6	4.5	1.4	4.4	1.2	4.6	1.6	4.7	1.8	4.5
	30—35 »	2.0	4.5	1.4	4.5	1.2	4.6	1.6	4.6	1.6	4.5
	35—40 »	2.8	4.5	1.2	4.6	1.2	4.6	1.6	4.6	1.6	4.5
<i>Mom. e.</i> Im Horizont 0—20 cm eingemischt	0— 5 cm	2.0	4.5	4.8	4.6	6.6	4.5	13.8	4.4	29	4.5
	5—10 »	3.4	4.5	6.2	4.4	10.8	4.4	12.2	4.4	20.0	4.4
	10—15 »	4.2	4.5	6.6	4.4	8.8	4.4	11.2	4.3	20.0	4.5
	15—20 »	3.6	4.4	5.6	4.5	8.2	4.5	11.2	4.4	23	4.5
	20—25 »	2.0	4.4	1.6	4.5	6.6	4.5	2.8	4.5	19.0	4.5
	25—30 »	1.3	4.5	1.4	4.5	1.2	4.5	2.0	4.5	7.6	4.5
	30—35 »	2.0	4.5	1.2	4.5	0.8	4.5	1.8	4.5	3.0	4.5
	35—40 »	2.0	4.6	1.2	4.5	1.2	4.5	2.4	4.4	2.0	4.5
<i>Mom. f.</i> Bei 20 cm ein- gelegt	0— 5 cm	1.2	4.5	1.2	4.5	0.6	4.5	1.8	4.4	1.6	4.5
	5—10 »	1.0	4.5	1.2	4.5	0.8	4.4	1.6	4.4	1.4	4.4
	10—15 »	1.0	4.4	1.2	4.4	0.8	4.4	1.8	4.4	1.4	4.3
	15—20 »	5.2	4.5	1.4	4.4	15.0	4.5	3.6	4.4	1.4	4.3
	20—25 »	2.0	4.5	11.2	4.4	2.4	4.4	40	4.4	54	4.4
	25—30 »	1.6	4.5	2.4	4.5	1.2	4.	2.6	4.5	5.8	4.4
	30—35 »	1.6	4.5	2.0	4.6	1.8	4.5	2.2	4.5	2.4	4.5
	35—40 »	1.6	4.5	1.6	4.6	1.2	4.6	2.2	4.5	2.4	4.3

(Tab. 3. Forts.)

	Horizont	Düngerintensität in gr Superphosphat pro Gefäß									
		2		4		6		8		10	
		Lak- tatlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH	Lak- tatlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH	Lak- tatlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH	Lak- tatlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH	Lak- tatlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Serie: <i>Feingekörntes Superphosph.</i> <i>Mom. a. Im Horizont 0—5 cm eingemischt</i>	0—5 cm	7.0	4.5	13.2	4.5	15.6	4.6	41	4.4	49	4.4
	5—10 "	7.8	4.4	12.0	4.5	13.2	4.6	33	4.4	1.8	4.4
	10—15 "	1.2	4.4	2.6	4.4	2.6	4.5	8.0	4.3	2.0	4.3
	15—20 "	1.6	4.4	1.6	4.4	1.2	4.4	2.6	4.2	3.2	4.4
	20—25 "	1.4	4.5	1.4	4.5	1.2	4.5	2.0	4.4	2.6	4.5
	25—30 "	1.6	4.5	1.2	4.5	1.2	4.6	2.0	4.4	2.2	4.5
	30—35 "	1.4	4.5	1.2	4.5	1.2	4.6	2.0	4.4	2.0	4.5
	35—40 "	1.4	4.6	1.2	4.6	1.4	4.6	2.0	4.4	2.0	4.5
<i>Mom. b. Bei 5 cm ein- gelegt</i>	0—5 cm	1.0	4.6	1.0	4.6	1.2	4.5	1.8	4.5	2.0	4.5
	5—10 "	7.4	4.5	10.6	4.5	3.2	4.5	20.0	4.4	3.6	4.4
	10—15 "	1.6	4.5	5.6	4.5	18.2	4.4	10.0	4.5	72	4.6
	15—20 "	1.6	4.5	1.2	4.5	2.2	4.4	1.8	4.5	3.0	4.4
	20—25 "	1.4	4.6	1.0	4.6	2.0	4.5	1.8	4.5	1.8	4.4
	25—30 "	1.4	4.5	1.0	4.6	1.4	4.5	1.8	4.5	1.8	4.5
	30—35 "	1.4	4.5	1.0	4.5	2.0	4.5	1.8	4.6	1.8	4.5
	35—40 "	1.4	4.5	1.2	4.5	0.8	4.5	1.8	4.5	2.0	4.7
<i>Mom. c. Im Horizont 0—10 cm eingemischt</i>	0—5 cm	2.2	4.5	7.8	4.6	9.4	4.6	26	4.5	30	4.5
	5—10 "	3.8	4.5	5.8	4.6	8.0	4.4	31	4.4	26	4.4
	10—15 "	3.0	4.5	6.6	4.6	8.8	4.4	12.8	4.5	10.8	4.4
	15—20 "	1.6	4.4	1.2	4.5	1.0	4.5	2.8	4.5	2.2	4.4
	20—25 "	1.4	4.5	1.0	4.5	1.4	4.5	1.8	4.4	1.8	4.5
	25—30 "	1.4	4.5	1.0	4.5	2.4	4.5	1.8	4.6	1.6	4.6
	30—35 "	1.4	4.5	1.2	4.5	1.0	4.5	1.8	4.6	1.8	4.5
	35—40 "	1.6	4.6	1.0	4.5	1.2	4.5	2.0	4.6	1.8	4.7

(Tab. 3. Forts.)

	Horizont	Düngerintensität in gr Superphosphat pro Gefäß									
		2		4		6		8		10	
		Lak- tatlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH	Lak- tatlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH	Lak- tatlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH	Lak- tatlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH	Lak- tatlösl. P ₂ O ₅ mg pro 100 gr	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Mom. d.</i> Bei 10 cm ein- gelegt	0— 5 cm	1.2	4.5	1.0	4.5	1.0	4.5	2.4	4.7	4.4	4.7
	5—10 "	1.2	4.4	1.0	4.5	0.8	4.5	2.0	4.5	8.0	4.5
	10—15 "	6.4	4.5	9.8	4.4	1.4	4.5	8.0	4.5	35	4.4
	15—20 "	1.8	4.5	2.4	4.5	48	4.5	52	4.4	3.4	4.5
	20—25 "	2.2	4.4	1.4	4.5	2.6	4.4	2.2	4.4	1.8	4.6
	25—30 "	1.6	4.5	1.2	4.6	1.4	4.5	1.6	4.4	2.0	4.6
	30—35 "	1.6	4.5	1.2	4.5	1.2	4.5	2.8	4.5	2.6	4.6
	35—40 "	1.6	4.5	1.2	4.6	1.0	4.5	1.8	4.5	2.2	4.7
<i>Mom. e.</i> Im Horizont 0—20 cm eingemischt	0— 5 cm	2.0	4.5	3.8	4.5	6.8	4.5	11.2	4.4	9.6	4.5
	5—10 "	3.4	4.4	4.4	4.5	6.8	4.5	10.2	4.3	11.0	4.5
	10—15 "	3.4	4.3	5.0	4.4	5.0	4.4	11.0	4.3	12.5	4.4
	15—20 "	2.8	4.4	4.4	4.5	6.8	4.4	11.0	4.4	17.2	4.4
	20—25 "	1.8	4.4	2.4	4.5	3.4	4.5	3.6	4.4	12.5	4.5
	25—30 "	1.8	4.4	1.2	4.5	1.2	4.4	2.6	4.4	4.0	4.5
	30—35 "	1.6	4.4	1.2	4.5	1.0	4.5	1.8	4.4	2.2	4.4
	35—40 "	1.6	4.5	1.2	4.6	1.0	4.5	2.4	4.5	2.6	4.5
<i>Mom. f.</i> Bei 20 cm ein- gelegt	0— 5 cm	1.2	4.5	1.2	4.5	1.0	4.6	1.8	4.6	1.8	4.4
	5—10 "	1.2	4.3	1.2	4.5	0.8	4.5	2.0	4.4	1.8	4.5
	10—15 "	1.2	4.4	8.0	4.4	0.8	4.4	1.6	4.4	1.6	4.4
	15—20 "	3.6	4.4	4.4	4.5	0.8	4.4	48	4.4	1.8	4.4
	20—25 "	2.6	4.4	1.6	4.5	13.2	4.5	7.0	4.5	11.8	4.5
	25—30 "	1.4	4.5	1.4	4.6	1.8	4.5	2.4	4.6	2.0	4.5
	30—35 "	1.2	4.5	1.2	4.6	1.0	4.6	—	4.6	1.8	4.5
	35—40 "	1.2	4.5	1.2	4.8	1.0	4.5	2.2	4.6	1.8	4.6

Tab. 4.

Laktatlösliches P_2O_5 der verschiedenen Bodenhorizonte.
Versuch 23/1937 mit gewöhnlichem Superphosphat.

Horizont	Superphosphat im Horizont 0—5 cm eingelegt	Superphosphat bei 5 cm eingelegt	Superphosphat im Horizont 0—10 cm eingelegt	Superphosphat bei 10 cm eingelegt	Superphosphat im Horizont 0—20 cm eingelegt	Superphosphat bei 20 cm eingelegt
0—2 cm	>20	>20	>20	2.2	11.2	2.6
2—4 "	17.6	>20 ¹	17.6	2.2	11.2	2.2
4—6 "	2.6	3.0	>20	>20 ¹	11.6	2.0
6—8 "	2.4	2.6	5.2	2.6	11.0	2.2
8—10 "	2.2	2.4	2.6	2.4	8.4	2.2
10—12 "	2.2	2.8	2.6	2.4	10.8	>20 ^{1 2}
12—14 "	2.6	2.4	2.6	2.4	8.4	2.6
14—16 "	2.4	2.4	2.4	2.2	2.8	2.8
16—18 "	2.4	2.6	2.4	2.6	2.4	2.6
18—20 "	2.4	2.6	2.4	1.8	2.4	2.4
20—22 "	2.2	2.8	2.6	2.4	2.2	2.4
22—24 "	1.8	2.6	2.4	2.2	2.2	2.2
24—26 "	1.4	2.0	1.8	1.8	1.8	2.2
26—28 "	1.4	1.8	1.6	1.4	1.4	1.8
28—30 "	1.8	1.8	1.8	1.6	1.6	1.8

Tab. 5.

Laktatlösliches P_2O_5 der verschiedenen Bodenhorizonte.
Versuch 23/1937 mit »grob gekörntem« Superphosphat.

0—2 cm	>20	6.2	16.8	2.0	11.6	1.8
2—4 "	16.4	>20 ¹	12.8	2.0	13.4	1.8
4—6 "	3.0	2.6	13.0	>20 ^{1 2}	5.0	2.4
6—8 "	2.6	2.8	4.8	6.4	6.6	1.8
8—10 "	2.4	2.8	2.4	3.0	10.0	1.8
10—12 "	2.4	2.2	2.4	2.0	5.6	>20 ^{1 2}
12—14 "	2.4	2.4	2.4	2.2	4.4	18.4
14—16 "	2.2	2.4	2.4	2.0	2.2	2.6
16—18 "	2.4	2.4	2.4	2.0	2.2	1.8
18—20 "	2.4	2.4	2.2	2.0	2.2	1.8
20—22 "	2.2	2.2	2.4	1.8	2.2	1.8
22—24 "	2.2	2.0	2.2	1.4	2.0	1.8
24—26 "	1.8	1.6	1.8	1.2	1.6	1.6
26—28 "	1.6	1.6	1.6	1.6	1.4	1.2
28—30 "	2.0	1.6	1.8		1.6	1.6

Superphosphatrückstände in dieser Schicht sichtbar.
Auffallend starke Wurzelentwicklung.

Tab. 6.

Laktatlösliches P_2O_5 der verschiedenen Bodenhorizonte.
Versuch 23/1937 mit »fein gekörntem« Superphosphat.

Horizont	Superphosphat im Horizont 0—5 cm eingelegt	Superphosphat bei 5 cm eingelegt	Superphosphat im Horizont 0—10 cm eingelegt	Superphosphat bei 10 cm eingelegt	Superphosphat im Horizont 0—20 cm eingelegt	Superphosphat bei 20 cm eingelegt
0—2 cm	> 20	1.8	12.5	1.8	6.2	2.4
2—4 "	3.2	11.2	13.8	2.6	7.0	2.6
4—6 "	1.8	17.6 ¹	15.8	> 20 ¹	6.8	2.6
6—8 "	1.8	1.8	7.0	2.2	6.2	2.4
8—10 "	1.8	1.8	2.2	2.2	8.0	2.4
10—12 "	1.8	1.8	2.2	2.0	7.0	2.6
12—14 "	1.8	1.8	2.0	2.0	2.8	> 20 ^{1,2}
14—16 "	1.8	1.8	1.8	2.0	1.2	4.4
16—18 "	1.8	1.8	2.0	2.0	2.0	2.6
18—20 "	1.8	1.8	2.0	2.0	1.8	2.6
20—22 "	1.8	2.0	1.8	2.0	1.8	2.8
22—24 "	1.2	1.8	1.8	1.6	1.6	2.2
24—26 "	1.4	1.4	1.6	1.4	1.2	2.0
26—28 "	1.4	1.2	1.2	1.4	1.6	1.6
28—30 "		1.4	1.4			1.8

Tab. 7.

Laktatlösliches P_2O_5 der verschiedenen Bodenhorizonte.
Versuch 24/1937 mit gewöhnlichem Superphosphat.

0—2 cm	20.0	10.8	0.8	5.6	1.0
2—4 "	15.8	7.8	1.2	4.4	0.8
4—6 "	1.2	5.6	1.0	2.8	1.0
6—8 "	1.0	7.0	0.8	3.4	1.0
8—10 "	0.8	1.2	> 20 ^{1,2}	3.8	0.8
10—12 "	0.8	1.0	0.8	4.2	0.8
12—14 "	0.8	0.8	1.0	4.4	0.8
14—16 "	1.0	0.8	0.8	4.4	0.8
16—18 "	0.8	0.6	1.0	3.0	1.4
18—20 "	0.8	1.0	1.0	1.8	> 20 ^{1,2}
20—22 "	0.8	0.8	1.0	1.0	1.6
22—24 "	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0
24—26 "	1.0	0.8	1.0	0.8	1.2
26—28 "	0.8	0.8	1.0	0.8	1.2
28—30 "	0.8	1.0	1.2	0.8	1.0

Superphosphatrückstände in dieser Schicht sichtbar,
Auffallend starke Wurzelentwicklung,

Tab. 8.

Laktatlösliches P_2O_5 der verschiedenen Bodenhorizonte.
Versuch 24/1937 mit »grob gekörntem« Superphosphat.

Horizont	Superphosphat im Horizont 0—5 cm einge-mischt	Superphosphat bei 5 cm eingelegt	Superphosphat im Horizont 0—10 cm einge-mischt	Superphosphat bei 10 cm eingelegt	Superphosphat im Horizont 0—20 cm einge-mischt	Superphosphat bei 20 cm eingelegt
0— 2 cm	13.0	1.0	2.0	0.8	1.0	0.8
2— 4 »	5.0	> 20 ¹	1.6	1.4	3.6	1.0
4— 6 »	3.4 ²	1.4	8.2	1.0	4.4	0.8
6— 8 »	0.6	1.0	10.0	0.8	1.4	0.8
8—10 »	0.6	0.8	1.8	11.8 ^{1 2}	2.2	0.8
10—12 »	0.8	0.8	0.8	3.0	2.2	0.8
12—14 »	0.6	0.8	0.0	1.0	0.8	0.8
14—16 »	0.6	0.8	1.0	1.0	2.4	0.8
16—18 »	0.6	0.8	0.8	1.0	1.8	13.6 ^{1 2}
18—20 »	0.8	0.8	0.8	0.8	4.0	3.4
20—22 »	0.8	0.6	0.8	0.8	1.0	1.0
22—24 »	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0
24—26 »	0.8	0.8	0.8	1.0	0.8	0.8
26—28 »	1.0	1.0	0.8	2.8	1.0	1.0
28—30 »	1.0	1.0	1.2	1.0	0.8	1.0

Tab. 9.

Laktatlösliches P_2O_5 der verschiedenen Bodenhorizonte.
Versuch 24/1937 mit »fein gekörntem« Superphosphat.

0— 2 cm	10.0	1.0	6.0	2.6	3.0	0.8
2— 4 »	11.8	> 20 ¹	7.0	0.8	1.0	0.8
4— 6 »	1.6	1.4	7.4	0.6	3.0	0.8
6— 8 »	0.6	1.0	6.6	9.0	3.0	0.8
8—10 »	0.6	1.0	1.6	15.8 ^{1 2}	3.4	0.8
10—12 »	0.6	0.6	0.6	1.2	3.4	0.6
12—14 »	0.6	0.8	0.8	0.6	3.4	0.6
14—16 »	0.6	0.6	1.0	0.8	3.0	0.6
16—18 »	0.8	0.6	0.8	1.2	2.4	1.0
18—20 »	0.8	0.8	0.8	0.6	1.0	> 20 ^{1 2}
20—22 »	0.0	0.6	0.6	0.8	1.2	0.6
22—24 »	0.6	0.8	0.6	0.8	0.8	0.4
24—26 »	1.4	1.0	0.6	0.8	0.8	0.4
26—28 »	0.8	0.8	1.0	0.8	0.8	0.4
28—30 »	1.0	0.8	0.8	1.0	0.8	0.4

¹ Superphosphatrückstände in dieser Schicht sichtbar.

² Auffallend starke Wurzelentwicklung.

die Düngung placiert worden war, und die kleinen mitunter vorkommenden Abweichungen von dieser Regel finden ihre Erklärung durch das Zusammensinken des Bodens während der Vegetationszeit. Bei dieser Art der Probenahme war es aber nicht möglich, die Proben ganz genau aus den angegebenen Horizonten zu nehmen, und dadurch dürften zum Teil die Abweichungen bedingt sein. Das Bild der örtlichen Festlegung der Phosphorsäure ist aber so deutlich, dass dies nichts zu bedeuten hat.

Die im Verhältnis zu den anderen Versuchen bemerkenswert hohen Laktatzahlen dürften darin ihren Grund haben, dass die Vegetation früh abgebrochen wurde, was eine geringere Phosphataufnahme der Pflanzen zur Folge hatte.

Schlussfolgerungen.

Obwohl die in diesen beiden Arbeiten vorgelegten Untersuchungen nur präliminären Charakter haben, dürfte aus ihnen der Schluss gezogen werden können, dass die Phosphorsäure des Superphosphats in den von uns benutzten Gytjaböden nicht beweglich ist, sondern dort festgelegt wird, wo die Düngung placiert wird. Hieraus folgt, dass die Art der Düngerverabfolgung von ausserordentlicher Bedeutung ist. Dazu kommt aber, dass die Phosphorsäure auf diesen sauren Böden an Eisen und Aluminium gebunden wird, wodurch sie den Pflanzen entzogen wird. Auf derartigen Böden ist deshalb die zweckmässige Verabfolgung des Superphosphats ganz besonders wichtig.

Die in diesen Arbeiten vorgelegten Ergebnisse zeigen, dass die Ausnutzung des Superphosphates auf derartigen Böden dadurch gesteigert werden kann, dass man entweder die Düngung — in einer Schicht oder in Nestern — in passender Tiefe in den Boden hineinbringt oder dass man gekörntes Superphosphat verwendet. In beiden Fällen weist die Düngung dem Boden gegenüber eine kleine Oberfläche auf.

Wenn also auf stark sauren Böden eine Verabfolgung des Superphosphates in Nestern oder in gekörnter Form sich vom Standpunkt der Löslichkeit der Phosphorsäure als zweckmässig herausstellt, entsteht die Frage, ob nicht bei diesen Methoden die Verteilung der Phosphorsäure im Boden zu wünschen übrig lässt. Oder mit anderen Worten, ob die Phosphorsäureaufnahme der Pflanzen bei einer derartigen ungleichmässigen Verteilung des betreffenden Nährstoffes normal verlaufen kann.

Diese Frage ist von verschiedenen Forschern untersucht worden. So hat SOKOLOW (1934) die von PRJANISCHNIKOW vorgeschlagene Methode benutzt, den verschiedenen Teilen des Wurzelsystems der Pflanze verschiedene Nährstoffe zu bieten, und dabei gefunden, dass die Nährstoffverteilung im Boden keineswegs gleichmässig sein muss. Er hebt aber hervor, dass die Ungleichmässigkeiten doch nicht zu gross sein dürfen. Auch SABININ und MININA (1935), CUMINGS und MEHRING (1933) und GOEDEWAAGEN (1933) kamen bei ihren Untersuchungen zu denselben Ergebnissen. Die erstgenannten Forscher heben hervor, dass es für eine normale Entwicklung der Pflanzen durchaus genügt, wenn nur kleine Wurzelsträhne mit dem Dünger in Berührung kommen, da diese befähigt sind, »den Bedarf der Pflanze an Nährstoffen vollkommen zu decken«. Die Absorption der Salze pro Zeit- und Volumeinheit der Wurzelsysteme zeigt sich bei »konzentrierten Lösungen um das Vierfache grösser als aus schwachen Lösungen«.

Somit dürfte sich gegen eine nesterweise Verteilung oder eine Verwendung von gekörntem Superphosphat von diesem Standpunkt aus kein Bedenken erheben. Doch nur unter der Voraussetzung, dass die Verteilung des Düngers nicht allzu ungleichmässig erfolgt.

Weiter könnte die Gefahr vorliegen, dass die hier vorgeschlagene Verwendungsart des Superphosphats durch zu hohe lokale Salzkonzentrationen im Boden die Keimfähigkeit der Saaten ungünstig beeinflusst. Derartige Schäden haben SABININ und MININA feststellen können und sie warnen vor einer direkten Berührung der Aussaat mit dem Dünger.

Dagegen berichtet DULEY (1930) aus U. S. A über günstige Ergebnisse bei Verwendung von 16 % Superphosphat zu Weizen, wobei die Düngung in direktem Kontakt mit der Aussaat verwendet wurde. Aus England liegen Versuche von Mc MILLAN und HANLEY (1936) vor, in welchen Mischdünger zu Gerste und Zuckerrüben zusammen mit der Saat gegeben wurde. Hierbei zeigte sich zwar eine kleine Hemmung der Keimfähigkeit, die aber recht bald nachgeholt wurde, und die gemeinsame Saat von Dünger und Gerste resp. Zuckerrüben ergab einen besseren Ertrag als das übliche Düngungsverfahren.

Die »lokalisierte« Düngerverwendung scheint somit unter Umständen zu einer Verschlechterung der Keimfähigkeit führen zu können. Zumal die Verwendung von feinpulverigem, mit der Aussaat vermischem Dünger dürfte gefährlich sein. Bei genügend tiefer Einbringung der Düngung oder bei Verwendung von gekörntem Superphosphat dürfte aber die Beeinflussung der Keimfähigkeit durch den Dünger ohne praktische Bedeutung sein.

Sammanfattning.

De i första delen av föreliggande arbete (1938) refererade kärkförsöken med på olika sätt placerad superfosfatgödsling, användning av kornat superfosfat etc. kompletterades med undersökningar över fosforsyrans eventuella rörelse i marken. Härvid uttogos prov horisontvis om 5 cm i försöken 10 och 14/1936 samt 10/1937, under det provtagningshorisonterna i försöken 23 och 24/1937 voro 2 cm.

1936 års försök- undersöktes med hänsyn till såväl laktatlöslig som vattenlöslig fosforsyra. För övriga försök fastställdes endast halten laktatlöslig fosforsyra. Dessutom bestämdes pH-värdet i proven från en del av försöken.

Resultaten av dessa undersökningar visa samstämmigt att den med superfosfatet tillförda fosforsyran fastlägges, där den blivit placerad. De avvikelser från denna regel, som i vissa fall förekommo, visade sig bero på sättningar hos jorden i kärilen under vegetationsperioden.

Värdena för vatten- och laktatlöslig fosforsyra visa god överensstämmelse, ehuru de förstnämnda värdena givetvis voro väsentligt mindre än de sistnämnda.

Superfosfatet hade ej påverkat markreaktionen.

I första delen av detta arbete påvisades att verkan av superfosfatgödsling till de av oss undersökta gyttejordarna väsentligen ökades genom att gödseln antingen placeras i skikt eller användes i kornad form. Bägge dessa åtgärder medföra att beröringsytorna mellan jord och gödsel minskas, varigenom fosfatfastläggningen motverkas.

Det i denna del av arbetet förebragta materialet understryker betydelsen av att fosfatgödseln placeras eller nedbrukas till lämplig horisont. Eftersom fosforsyran ej alls är rörlig i marken, måste den placeras så att växterna verkligen kunna utnyttja densamma. Sprides fosfatgödseln på ytan av förut tillredd åker och nedharvas, föreligger risk att den kommer att ligga så ytligt att den horisont, i vilken gödseln befinner sig, under väsentlig del av sommaren är alltför torr för att växterna skola kunna utnyttja den där befintliga fosforsyran (TORSTENSSON 1937).

Om gödseln däremot placeras i skikt eller om kornad superfosfat användes, så medför detta givetvis en ganska ojämn fördelning av fosforsyran i marken. Under förutsättning att fördelningen av gödseln inte är alltför extrem, så torde olägenheten härav vara ganska minimal och vida övervägas av de fördelar en dylik »koncentrationsgödsling» erbjuder, vilket även bestyrkes av anförda utländska undersökningar.

Literaturverzeichnis.

- CUMINGS, G. A., MEHRING, A. L. et alia, 1933. Mechanical application of Fertilizers to Cotton in S. Carolina 1931. — U. S. Dept. of Agr., Circular 264.
- DULEY, F. L., 1930. Methods of applying fertilizers to wheat. — J. Amer. Soc. Agron. 22, p. 515.
- EGNER, H., 1932. Metod att bestämma lättlöslig fosforsyra i åkerjord. — Medd. nr 425 fr. Centralanstalten f. försöksväs. på jordbruksomr.

- FRANCK, O., 1935. Undersökningar rörande den lättlösliga fosforsyran i våra odlingsmarker. — Medd. nr 456 fr. Centralanstalten f. försöksväs. på jordbruksomr.
- GOEDEWAAGEN, M. A. J., 1933. Das Wurzelsystem der Getreidepflanzen bei ungleicher Verteilung der Nährstoffe im Boden. — Die Phosphorsäure 3, S. 688.
- MC MILLAN, J. A. & HANLEY, F., 1936. The effect of sowing fertilizers in contact with the seed of barley and of sugar beet. — J. Min. Agr. 42, No 12.
- SABININ, D. & MININA, H., 1935. Physiologische Grundlagen der Technik der Einbringung von Düngermitteln. — Z. f. Pfl.-ernähr. u. Düngung A. 40, S. 1.
- SOKOLOV, A. W., 1934. Horizontale Verteilung der Dünger im Boden und ihre Bedeutung für den Ertrag der übererdischen Masse und der Wurzeln der Pflanze. — Die Phosphorsäure 4, S. 600.
- TORSTENSSON, G., 1937. Ein Beitrag zur Frage der Verteilung der Düngersäure im Ackerboden bei verschiedener Art der Aufbringung. — Annalen d. landw. Hochschule Schwedens 4, S. 191.
- TORSTENSSON, G. & ERIKSSON, S., 1938. Studien über die Festlegung der Phosphorsäure in Gyttejäboden. — Annalen d. landw. Hochschule Schwedens 5, S. 377.
-

The Electro-Chemistry of Soil Formation: II. The phosphate Complex.

By SANTE MATTSON and NILS KARLSSON.

From the Institute of Pedology.

Introduction.

In the first article of this series (MATTSON and GUSTAFSSON 1937) we were able to account for the chemical behavior of soil colloids on the basis of the theory of colloidal electrolytes. The experimental work presented in support of the theory has shown that there is a minimum of solvation at a pH which corresponds to the I.E.P. (isoelectric point) of the gel complex. Above this pH the sol complex which, by anionic solvation, splits off from the gel complex is negatively charged and more acidic than the latter, whereas the sol complex which, by cationic solvation, splits off from the gel complex at a lower pH is positively charged and more basic than the parent gel complex. Our present study deals with the phosphate or phosphated complex in which the phosphate group, wholly or partly, plays the role of the acidoid group in the amphoteric complex. But before we present our experimental data we shall briefly review the laws of the isoelectric precipitation of the amphoteric phosphates. Following this review we shall introduce the distinguished work of GAARDER (1930) on phosphate fixation in soils, in order to apply to it our electro-chemical interpretation. The introduction of this very fundamental work will make it easier for us to interpret our own results and will save us the repetition of many experiments.

Isoelectric precipitation.

The laws governing the isoelectric precipitation of Al-phosphate were brought out in table 2¹ and in figures 6 and 7 of this series. On the basis of the original work (MATTSON 1930) the phenomena may be described as follows:

1. Al-hydroxide was found to be isoelectric at pH 8.1 when precipitated from the chloride and at 7.6 when precipitated from the sulphate.

2. The entrance of the phosphate ion lowers the I.E.P. of the complex, the more the greater the proportion of phosphate. (Cf. fig. 15 A).

3. A large excess of Al causes a complete, or almost complete, precipitation of PO_4 , whereas systems containing equivalent quantities of Al and PO_4 leave an appreciable concentration of PO_4 in the solution in equilibrium with the isoelectric precipitate. The higher phosphates, whose composition approaches but apparently never attains full saturation ($\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$), are isoelectrically precipitated only at low pH (between 4 and 5) and in the presence of a considerable excess of phosphate.

4. The ferric hydroxide and phosphates have lower I.E.P.s than the Al compounds of corresponding composition, the difference being about one pH unit. (Cf. fig. 15 A). At the same pH the isoelectric ferric complex is, therefore, more basic than the Al complex. The ferric ion binds, however, the PO_4 ion more firmly than does the Al ion (cf. fig. 15 B). At the I.E.P. there is always less PO_4 in solution in the ferric than in the Al-phosphate systems of the same molecular ratios. These facts taken together mean that the minimum in phosphate solubility lies at lower pH for the ferric than for the Al-phosphate of the same composition and that this minimum attains a lower value in the ferric system (cf. GAARDERS curves).

¹ In this table the term mols should read millimols when referred to a volume of 2 500 ml.

5. Since the acid is soluble in the free condition (as distinguished from colloidal acids, i.e., humic acids) and since the

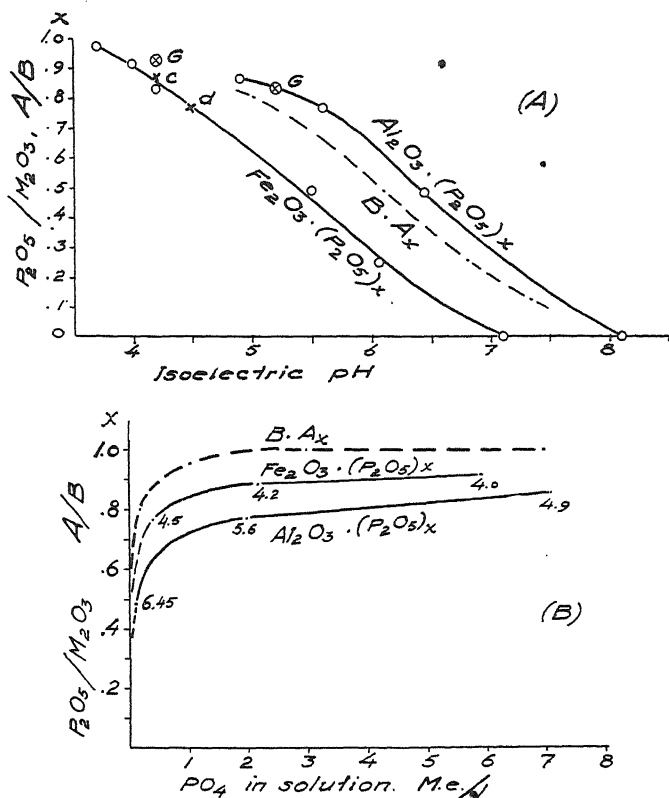


Fig. 15.

(A). The relation between the composition and the I.E.P. in ferric and aluminum phosphates. The broken curve is based on the theoretical curves in fig. 20.

(B). The relation between the combined and uncombined PO_4 in various isoelectric alumino and ferric phosphate systems. Scattered figures indicate the I.E.P.s. The broken curve is based on the theoretical case represented in fig. 20. (Cf. fig. 3 and 6 in this series.)

isoelectric precipitate exists in equilibrium with a certain concentration of free acid it follows that a dilution will result in the removal of phosphate ions from the precipitate and in

an elevation of the isoelectric pH. A concentration of the system will have the opposite effect and produce a higher phosphate having a lower I.E.P.

6. The phosphate fixation attains a maximum on the acid side of the I.E.P. of the complex in cases where it (the fixation) is not already complete at this point.

7. There is a mutual displacement between the phosphate, the humate and the silicate ions in the amphoteric soil complexes. The phosphate and the humate ions possess the strongest displacing power. The phosphate ions displace the silicate ions very powerfully, especially at low pH, whereas the silicate ions displace the phosphate ions apparently only at higher pH and when present in large excess. (Cf. table 7).

8. The cation exchange capacity at pH 7 is greater in the ferric than in the Al-phosphates as shown in table 5. The reason for this is probably to be sought in the lower I.E.P.s of the ferric complexes of corresponding composition. The ferric complexes, which at pH 7 are farther from their isoelectric point, have undergone a more extensive hydrolysis and possess, therefore, a greater acid residue (exchangeable H^+ ions) which can be engaged by the cations of the salt.

Table 5.

The cation (NH_4) exchange capacity (at pH 7.0) of isoelectrically precipitated aluminium and ferric phosphates.

Composition of precip.	Isoelectr. pH	Exchangeable NH_4 m.e.:	
		per gram	per m.mol. PO_4
$Al_2O_3 \cdot (P_2O_5)_{0.80}$	4.9	1.84	0.34
$Al_2O_3 \cdot (P_2O_5)_{0.77}$	5.6	1.47	.27
$Al_2O_3 \cdot (P_2O_5)_{0.48}$	6.45	.87	.22
$Al_2O_3 \cdot (P_2O_5)_{0.24}$	6.65	.30	.12
$Fe_2O_3 \cdot (P_2O_5)_{0.01}$	4.0	2.37	.50
$Fe_2O_3 \cdot (P_2O_5)_{0.40}$	5.5	1.16	.35
$Fe_2O_3 \cdot (P_2O_5)_{0.24}$	6.05	.72	.36

The work of Gaarder.

GAARDER studied the precipitation of PO_4 by Fe^{III} , Al, Ca and Mg at different pH by mixing various proportions of the chlorides of these cations with Na_2HPO_4 in a total volume of

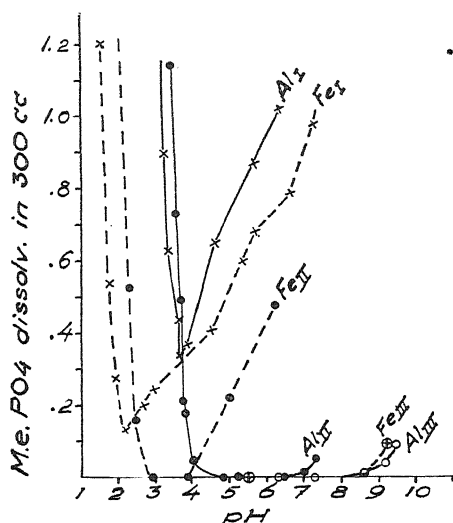


Fig. 16. The solubility of PO_4 at various pH in systems containing:

FeI.	5.155	m.e.	Fe^{III} + 5.155	m.e.	PO_4
AlI.	4.70	"	Al + 4.70	"	PO_4
FeII.	13.65	"	Fe^{III} + 5.155	"	PO_4
AlII.	12.975	"	Al + 5.155	"	PO_4
FeIII.	13.65	"	Fe^{III} + 1.031	"	PO_4
AlIII.	15.36	"	Al + 1.031	"	PO_4

each in a volume of 300 cc (from GAARDER).

300 cc using HCl and NaOH as pH regulators. The experiments with Al and Fe^{III} were carried out in three proportions as follows:

- I. Equivalent quantities of metal cations and PO_4 (1:1).
- II. A moderate excess of metal cations (approx. 3:1).
- III. A great excess of metal cations (approx. 15:1).

The mixtures were shaken for several days, filtered through an ultra-filter and the filtrate analysed for PO_4 and the various cations.

The results obtained by GAARDER for each of the two series (Fe^{III} and Al) are graphically shown in Fig. 16, which shows

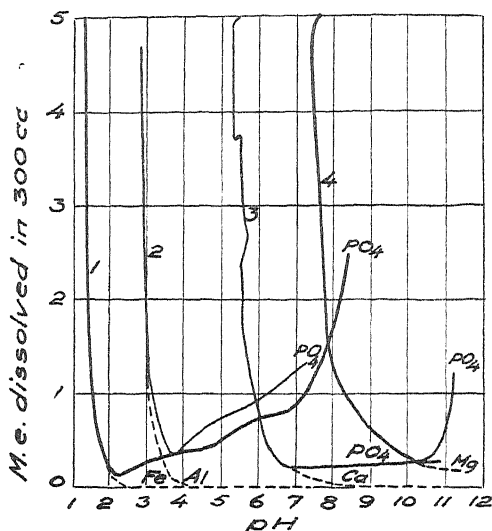


Fig. 17. The solubility of PO_4 and accompanying cation at various pH in systems containing:

1. 5.155 m.e. Fe^{III} + 5.155 m.e. PO_4
2. 4.70 " Al + 4.70 " PO_4
3. 5.155 " Ca + 5.155 " PO_4
4. 5.15 " Mg + 5.15 " PO_4

each in a volume of 300 cc (from GAARDER).

the amount of PO_4 remaining in solution at equilibrium of the various systems whose composition was as indicated under the figure.

We note that:

1. Equivalent quantities of Fe^{III} (or Al) and PO_4 leave a considerable amount of PO_4 in solution even at the point of minimum solubility. The ferric system has a lower minimum than the Al. (Cf. table 6).

2. The solubility minima occur at lower pH in the ferric than in the Al systems.

3. An excess of Al and Fe deflects the minima to higher pH and reduces at the same time the PO_4 solubility at these minima. Thus a moderate excess of Al and Fe (approx. 3 : 1) causes a practical disappearance of PO_4 from solution.

The results of these experiments are in complete agreement with the above enumerated phenomena of the isoelectric precipitation of the same systems. This applies to many other experiments of GAARDER, not here included, such as the precipitation of the hydroxides alone, and the substitution of aluminum sulphate for the chloride.

In fig. 17, which we reproduce from GAARDERS work, are shown the solubilities of the PO_4 ion as well as the cations (Fe^{III} , Al, Ca, Mg) in systems containing equivalent quantities of each pair of ions.

Curves 1 and 2 in fig. 17 are the same as curves Fe_1 and Al_1 in fig. 16 but drawn to a different scale. Since we shall make a special study of these curves later in connection with the application of our theory we defer a further discussion until then. Because of the extensive use we make of this part of GAARDERS work we present here in table 6 some of his tabulated data. The figures within parenthesis are our own and will be explained later.

With reference to curve 3 in fig. 17 we note that the precipitation of Ca and PO_4 begins at pH 5.3 (with an excess of Ca GAARDER shows that the precipitation begins at a lower pH). At pH 6.8 there is a minimum with respect to phosphate solubility. Above this pH there is a slight increase in the PO_4 solubility whereas the solubility of Ca decreases to zero at pH 10.9, due according to GAARDER, to the formation of basic salts.

Curve 4 fig. 17 shows that Mg and PO_4 begin to precipitate at pH 7.4. Between pH 10 and 10.4 there is a minimum in the PO_4 solubility, which rapidly increases at higher pH as a

Table 6.

The solubility of PO_4 and of Fe^{III} and Al at various pH in systems containing:

1. 5.155 m.e. Fe^{III} + 5.155 m.e. PO_4

2. 4.70 » Al + 4.70 » PO_4

each in 300 cc. (Cf. curve 1 and 2 fig. 17). (From GAARDER).

1			2		
pH	m.e. dissolv.		pH	m.e. dissolv.	
	PO_4	Fe		PO_4	Al
8.4	2.450	.00258	7.27	1.327	.004
8.1	1.804	.01030	6.33	1.014	.004
7.7	1.345	.00258	5.60	.871	.004
7.25	.985	.0051	(5.2)	(Isoel. point?) ¹	
6.65	.793	0	4.60	.654	.004
5.7	.676	0	3.90	.368	.047
5.4	.603	0	3.68	.346	.103
4.6	.408	0	3.61	.446	.141
(4.2)	(Isoel. point) ¹		3.37	.636	.423
3.6	.336	0	3.22	.900	.706
3.0	.246	.0025	3.10	1.525	1.29
2.7	.204	.0171	3.02	2.035	2.12
2.4	.162	.0305	2.92	3.272	3.17
2.2	.127	.077	2.88	4.175	4.18
1.95	.284		2.74	4.691	4.63
1.75	.544				
1.55	1.200				
1.4	2.722				
1.3	5.067				

¹ Composition of precipitate at I.E.P.'s estimated to (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)_{0.027}$ and (2) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)_{0.83}$ respectively. (Cf. points marked G in Fig. 15 A. Cf. also fig. 23 and 24. Data in parenthesis by authors.)

result of hydrolysis, whereas the solubility of Mg continues to decrease.

GAARDER also studied the combined effect of Al + Ca and Al + Mg upon the solubility of PO_4 . In these experiments he used a »moderate» excess of cations (about 3:1). The results are reproduced in fig. 18.

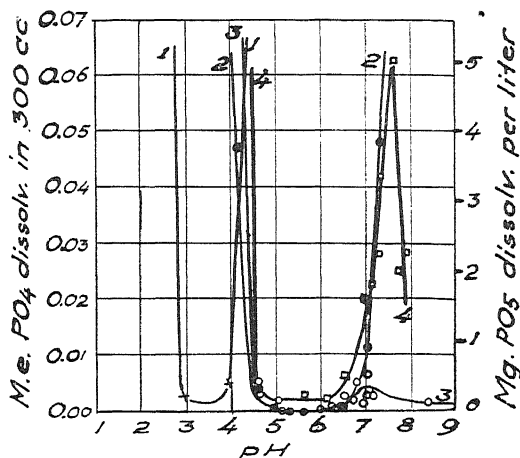


Fig. 18. The solubility of PO_4 at various pH in systems containing:

1. 13.65 m.e. Fe^{III} + 5.155 m.e. PO_4
2. 12.975 " Al + 5.155 " PO_4
3. 12.975 " Al +
14.34 " Ca + 5.155 " PO_4
4. 15.36 " Al +
14.185 " Mg + 5.155 " PO_4

each in a volume of 300 cc (from GAARDER).

Curves 1 and 2 in fig. 18 are the same as curves Fe_{II} and Al_{II} in fig. 16 respectively but are plotted to a much larger scale.

Curves 3 and 4 in fig. 18 show two minima in PO_4 solubility, one due to Al and one to Ca (in 3) or to Mg (in 4). The magnitude of the maximum between the two minima in PO_4 solubility will, of course, depend upon the proportion of the precipitating cations. Since an excess of Al (and Fe) elev-

ates the minima to a higher pH, increasing at the same time its depth and width (cf. fig. 11) and since an excess of Ca and Mg broadens their zone of PO_4 precipitation downward to lower pH (a significant difference from the amphoteric

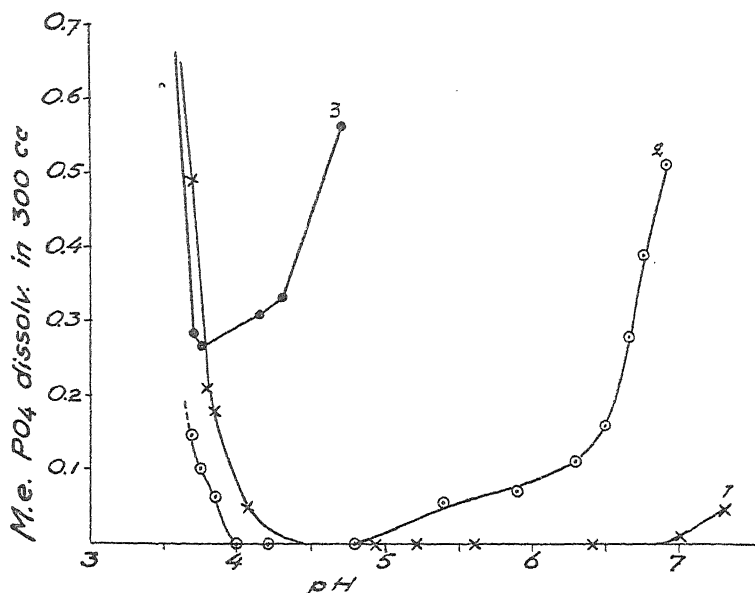


Fig. 19. The solubility of PO_4 at various pH in systems containing:

1. 12.975 m.e. Al + 5.155 m.e. PO_4
2. 12.8 " Al + 12.8 " SiO_2 + 5.155 " PO_4
3. 12.8 " Al + 39.5 " SiO_2 + 5.155 " PO_4

each in a volume of 300 cc (from GAARDER).

phosphates) it is obvious that an excess of the two types of cations will ultimately lead to a disappearance of the intervening maximum. Thus a compounding of the curves in fig. 17 yields high maxima whereas the maxima in fig. 18 are very small (compare the scales). The PO_4 solubility curve of a soil may, as GAARDER points out, assume various forms, all depending upon the relative proportions, not only of the

different PO_4 precipitating cations but also upon the proportions of the PO_4 displacing anions as the following experiments of GAARDER show (fig. 19).

In these experiments GAARDER used a moderate excess of Al. It will be seen in fig. 19 that the silicate ion, especially when present in large excess, causes a considerable displacement of PO_4 in combination with Al (SiO_2 was also found to displace PO_4 from its union with Fe). This displacement is, however, pronounced only within the range of higher pH. At a pH about 4 there seems to be no displacement where the quantity of SiO_2 is taken equivalent to Al (curve 2). The silica appears, in fact, to cause a decrease rather than an increase in the solubility of PO_4 at low pH. This was not so evident in GAARDER'S original curves, which were plotted to a smaller scale, and this might have caused him to ignore the phenomena. We have therefore plotted the curves to a larger scale in order to bring out the difference, which we believe to be real and, therefore, very significant, and for the following additional reason.

In studying the isoelectric precipitation of ferric and aluminum phospho-silicates MATTSON (1931) found that, whereas a mutual displacement of the PO_4 and SiO_3 ions was

Table 7.

The composition and I.E.P. of aluminum and ferric phospho-silicates in relation to the concentration of the PO_4 and SiO_3 ions in the solution at equilibrium. (1 m.mol M_2O_3 per liter.)

m.e./l. in solution		Isoel. pH	Composition of isoelect. precipitates
PO_4	SiO_3		
0.06	1.40	6.7	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)^{0.35} \cdot (\text{SiO}_2)^{0.37}$
0.05	1.61	6.4	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)^{0.35} \cdot (\text{SiO}_2)^{0.23}$
1.13	5.44	5.6	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)^{0.76} \cdot (\text{SiO}_2)^{0.13}$
0.36	5.23	4.2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)^{0.84} \cdot (\text{SiO}_2)^{0.09}$

very evident in complexes having a high I.E.P., it appeared that the presence of the SiO_2 ion merely enhanced the PO_4 fixation in complexes having a low I.E.P. The results are summarized in table 7.

The figures in table 7 show clearly that the PO_4 ion possesses by far the greatest displacing power, even at higher pH. In the two more acidic precipitates, isoelectric at lower pH, there is less SiO_2 than in the two more basic precipitates, whereas in the straight silicate systems the SiO_2 content always increases with a lowering of the pH (cf. table 2 and fig. 6 b and 7 b in this series).

By comparing the compositions of the »phospho-silicates» with that of the straight »phosphates» on the basis of a curve relating the composition of the precipitate to the equilibrium concentration of the PO_4 ion in solution (cf. fig. 15 B) it became evident that, in the more acidic precipitates, there was at least no displacement of PO_4 by SiO_2 but rather an increase in the PO_4 fixation in the presence of silicate. We shall return to this problem later in connection with a further study of the »phospho-silicates».

The strength of phosphoric acid.

The dissociation constants of H_3PO_4 at 25°C are 1×10^{-2} , 8.8×10^{-8} and 3.6×10^{-13} for the first, second and third stage respectively. The acid reacts therefore over a very wide range of pH. But this is only when it reacts with the alkaline bases with which dissociated salts are formed. The negative charges of the H_2PO_4^- and HPO_4^{2-} ions then attract the remaining H ions, resulting in a suppressed dissociation of the second stage and a still greater suppression of the third stage. With $\text{Ca}(\text{OH})_2$ phosphoric acid is practically all »neutralized» at a pH about 7.5, and unpublished data by Dr. GUNNAR SEMB show that in a n. 0.1 CaCl_2 solution one mol of the acid will bind three equivalents of the hydroxide below a pH of 5.5. This apparent increase in the dissociation constant of the acid

is, of course, due to the removal of the phosphate ions in the form of a precipitate.

In cases where phosphoric acid occupies the position of acidoid such as in the amphoteric precipitates and in the soil colloidal complex the remaining hydrogen, i.e., the acidic residue, may possess a very much greater dissociation constant than in the free acid. If, for example, the acid is bound to the basoid groups by two of its valencies then the third hydrogen does not dissociate as a third stage but as a first stage. There is then, at the outset, no negative charge to suppress the dissociation. On the contrary the nearness of the basoid group to the acidic radicle may repel the H ion just as the nearness of the amino group in the α -amino acids is supposed to exert a repelling effect upon the carboxyl hydrogen, thus making these acids stronger than the other forms of amino acids. This explanation may account for the, as yet unexplained, fact that, whereas silicic acid has a low base exchange capacity and aluminum hydroxide none at all, the alumino-silicates have a high capacity. It accounts also for the high exchange capacity of the Al and ferric phosphates (cf. table 5) as well as for the fact observed by Bradfield et al (1935) that »H clays and H_3PO_4 separately required less KOH to reach pH 7 than did a mixture of the two having the same composition». It seems very probable that, in the acidoid condition, the »third» H in phosphoric acid is displaceable, even by alkali cations, at pH below 7. The apparent dissociation constants of phosphoric acid in the reactions here involved are, at any rate, considerably greater than the above cited, especially with respect to the second and third stage.

A theoretical case.

We shall now construct some theoretical curves in order to explain the mechanism of the phosphate fixation. In GAARDERS systems in which he used equivalent proportions of Fe (or Al) and PO_4 , and in which the composition of the

Table 8.

Capacity to bind base when $k_{a1} = 10^{-3}$, $k_{a2} = 10^{-4}$, $k_{a3} = 10^{-5}$ (A) $c = 1$ mol acid¹.

(H^+)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}
(OH^-)	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
x_1	.01	.09	.50	.91	.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
x_2		.01	.09	.50	.91	.99	1.00	1.00	1.00	1.00
x_3			.01	.09	.50	.91	.99	1.00	1.00	1.00
Σx	.01	.10	.60	1.50	2.40	2.90	2.99	3.00	3.00	3.00

Capacity to bind acid when $k_{b1} = 10^{-7}$, $k_{b2} = 10^{-8}$, $k_{b3} = 10^{-9}$ (B) $c = 1$ mol base².

y_1	1.00	1.00	1.00	1.00	.99	.91	.50	.09	.01	
y_2	1.00	1.00	1.00	.99	.91	.50	.09	.01		
y_3	1.00	1.00	.99	.91	.50	.09	.01			
Σy	3.00	3.00	2.99	2.90	2.40	1.50	.60	.10	.01	
$\Sigma (x-y)$	-2.99	-2.90	-2.39	-1.40	0.0	1.40	2.39	2.90	2.99	3.00

(C) Equivalents of A in combination with B³.

	.01	.10	.60	1.50	2.40	1.50	.60	.10	.01	
--	-----	-----	-----	------	------	------	-----	-----	-----	--

(D) Equivalents of A not in combination with B.

	2.99	2.90	2.40	1.50	.60	1.50	2.40	2.90	2.99	3.00
--	------	------	------	------	-----	------	------	------	------	------

$$^1 x = \frac{c}{1 + \frac{(H^+)}{k_a}}$$

$$^2 y = \frac{c}{1 + \frac{(OH^-)}{k_b}}$$

³ This equals Σx on the acid side and Σy on the alkaline side of I.E.P.

precipitates in terms of P_2O_5/M_2O_3 is only a little less than unity the I.E.P.s might, on the basis of fig. 15 A be estimated at about pH 4 for the ferric and at about pH 5 for the Al system. If a system consists of one mol of an acid H_3A and one mol of a base $B(OH)_3$ which interact as if their dissociation constants were $k_{a_1} = 10^{-3}$, $k_{a_2} = 10^{-4}$, $k_{a_3} = 10^{-5}$ and $k_{b_1} = 10^{-7}$, $k_{b_2} = 10^{-8}$, $k_{b_3} = 10^{-9}$ respectively, then the capacities x_1 , x_2 , x_3 of the acid to bind base and the capacities y_1 , y_2 , y_3 of the base to bind acid would be as shown in table 8 A and B. If the compound be a colloidal precipitate then it will react amphotERICALLY with acids and bases and have an I.E.P. at pH 5 where $\Sigma(x - y) = 0$.

When plotted as in fig. 20 A the Σx values give the curve *a* and the Σy values give the curve *b*. The acid and the base combine with each other to an extent which depends upon the pH and which attains a maximum at the I.E.P. The amount of acid and base thus combined in the form of an ampholytoid is shown in table 8 C and in the figure by the pyramid formed by the intersection of the curves *a* and *b*.

In GAARDERS work and in our own the PO_4 remaining in solution is plotted against the pH. If the acid H_3A is soluble, like H_3PO_4 , then the fraction not in combination with B, that is, the free acid H_3A and the ionized part, in combination with the alkaline base, will remain in solution. The equivalents of A not in combination with B are shown in table 8 D and in fig. 20 B. This figure is the inverted form of fig. 20 A. Curve *a* expresses here, therefore, the dissociation residue of the acid H_3A whereas curve *b* expresses the dissociation residue of the base $B(OH)_3$. The number of equivalents of A not in combination with B (H_3A , H_2A^+ , HA^+ , H_2A^- , HA^{--} , A^{---}) is, therefore, given by curve *a* down to the intersection with *b* at I_1 , where there is a minimum, and then by curve *b* up to a pH of 9 where practically all of the base is undissociated and where the acid is completely dissociated.

GAARDER studied the effect of a progressive increase in the proportions of Al and Fe. Figures 20 A and B show the

theoretical relationship when the ratio of base to acid is 2:1, 4:1 and 8:1, in addition to the above discussed 1:1 ratio. Curve *a* remains unchanged but curve *b* moves to the positions

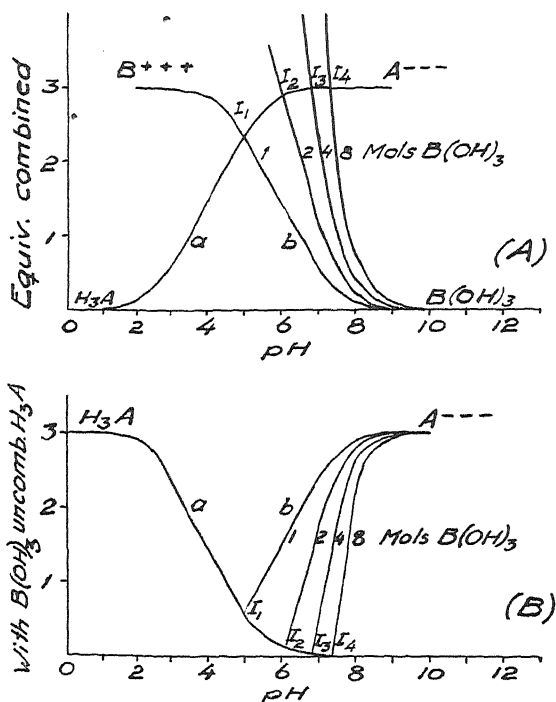


Fig. 20.

(A). The combining capacities and the I.E.P.'s in systems containing 1 mol of an acid H_3A to 1, 2, 4, and 8 mols of a base $B(OH)_3$ when the dissociation constants are $k_{a1} = 10^{-3}$, $k_{a2} = 10^{-4}$, $k_{a3} = 10^{-5}$ for the acid and $k_{b1} = 10^{-7}$, $k_{b2} = 10^{-8}$, $k_{b3} = 10^{-9}$ for the base.

(B). The amount of the acid H_3A not in combination with the base $B(OH)_3$. (Cf. table 8).

2, 4 and 8 as the amount of $B(OH)_3$ is increased from 1 to 2, 4 and 8 mols. The amount of the base which dissociates at a given pH is greater in proportion to the increase and greater is, therefore, also its combination with the acid whose dissociation is suppressed. This leads to (1) a higher I.E.P.

and (2) to lower, and also broader, solubility minima for the acid. If we compare fig. 20 B with fig. 16 we observe at once a very similar trend in both. The I.E.P.s I_1 , I_2 , I_3 and I_4 in fig. 20 are at pH 5.0, 6.1, 6.80 and 7.3 respectively (the last three values interpolated). The number of mols of H_3A in combination with one mol $B(OH)_3$ at the I.E.P.s is, in the same order, approximately 0.80, 0.48, 0.25 and 0.125 respectively. If we plot these values against the I.E.P.s in fig. 15 A we get the broken curve running parallel between the Fe- and Al-phosphate curves. On the basis of the Al-phosphate curve in fig. 15 A we can estimate the I.E.P.s in GAARDERS three Al systems (cf. fig. 16) to be at pH 5.2, 6.7 and 7.8 in Al_I , Al_{II} and Al_{III} respectively. (The isoelectric precipitates in these systems contained approximately 0.83, 0.40 and 0.07 mol P_2O_5 per mol Al_2O_3 respectively). In spite of the fact that the dissociation constants of phosphoric acid and aluminum hydroxide may be very different from those upon which our theoretical curves are based it appears very obvious that the mechanism of the reactions is similar.

Solution and solvation.

It will have occurred to the reader that, whereas the theoretical curves are V-shaped with the minimum at the I.E.P. (fig. 20 B) the experimental curves of GAARDER are U-shaped with the minimum at low pH, giving rise to a depression in the left hand side of the bottom of the U. These differences between the theoretical and experimental curves are very interesting and will serve to prove rather than disprove the application of the theory.

If the I.E.P.s in GAARDERS systems are at the pH estimated on the basis of fig. 15 A then the minimum in solubility lies far to the acid side of the I.E.P. It was found by MATTSON (1930) that, in a ferric phosphate system, the electro-positive complex removed more PO_4 from solution than was removed at the I.E.P. The combination (= chemical union) between the

acidoid and basoid groups of the complex must be a maximum at the I.E.P., but this is not saying that the fixation (= removal from solution) must also be a maximum at this point. The theoretical curves express the combination between H_3A and $B(OH)_3$ whereas the experimental curves express the fixation of H_3PO_4 . What then is the nature of the difference?

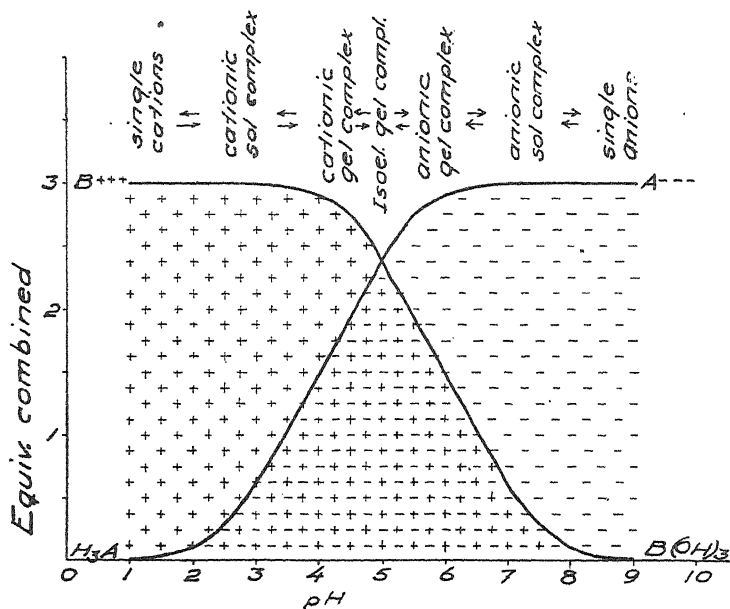


Fig. 21. The ionization and solvation of colloidal precipitate of $H_3A + B(OH)_3$.

If a strong acid or base is added to the isoelectric system the complex will undergo hydrolysis and the acid will be set free. But since the acid is trivalent it will be released only by degrees, and since the gel complex, to which it remains fixed, does not solvate until a certain critical charge (e^+ or e^-) has developed, the «solubility» of the acid will show a broad minimum and yield a U-shaped curve. Figures 21 and 22 illustrate this relationship which might be expressed, in its simplest form, by an equation as follows:

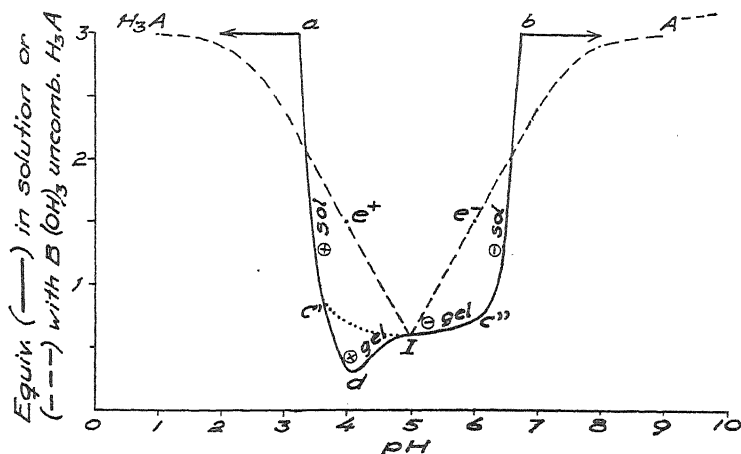
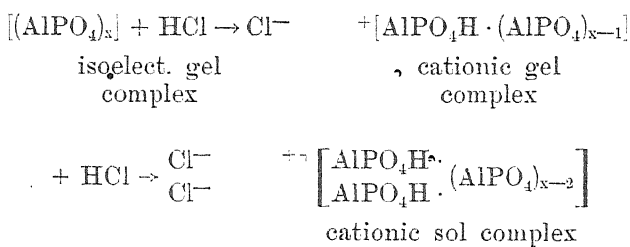
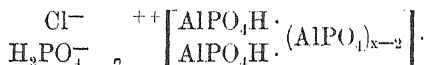


Fig. 22. The theoretical relationship between the minimum in phosphate solubility and the I.E.P.

where x represents the number of molecules requiring two charges for a solvation of the complex. The composition of the precipitate remains approximately the same during the above changes. The sudden increase of PO_4 (and Al or Fe) in the solution is, at first, the result of a solvation of the gel complex and not a solution of single ions.

As the pH is lowered by the addition of HCl the ions H_2PO_4^- are formed. These are the ions of a strong acid and form with Al (and Fe) a dissociated compound. They enter, therefore, into the composition of the ionic atmosphere in competition with the Cl ions (as Gegenionen or compensating

ions). The above cationic sol complex assumes thereby a composition which might be expressed as follows:



This shows how the cationic sol complex may fix more PO_4 than the isoelectric complex (provided, of course, that all the

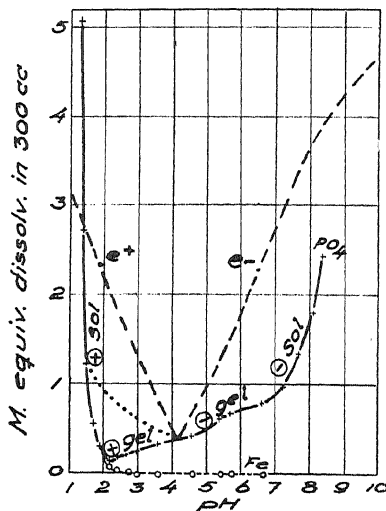


Fig. 23. The solubility of PO_4 in relation to the I.E.P. in GAARDERS ferric phosphate system (cf. curve 1, fig. 17).

PO_4 is not already removed from solution at the I.E.P. as in the case of the more basic systems) and explains the minima on the acid side of the I.E.P. in GAARDERS systems, as shown by the depression in the left hand side of the bottom of the U-curves.

The relationship is schematically brought out in fig. 22, where the V-curve expresses the equivalents of the acid H_3A not in actual combination with the base $\text{B}(\text{OH})_3$ and the U-curve expresses the equivalents of the acid in solution, either

as single ions or molecules or associated in the form of anionic or cationic sol complexes. Between c' and c'' there is very little solution, the acid being anchored to the gel complex. At c' and c'' the charges attain a critical density (e^+ and e^-) and solvation increases rapidly. The solvation is complete at a and b where all the acid is in »solution» although still partly in combination with the base. A further lowering or

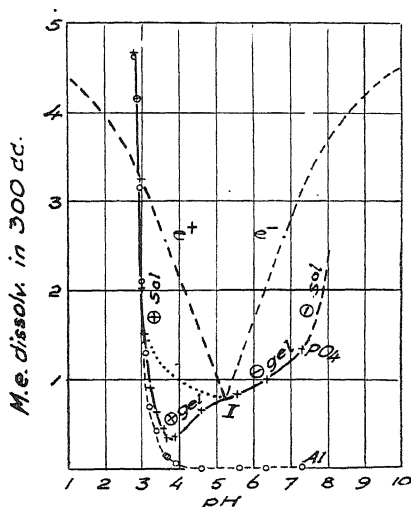


Fig. 24. The solubility of PO_4 in relation to the I.E.P. in GAARDERS Al-phosphate system (cf. curve 2, fig. 17).

elevation of the pH results merely in a dissolution of the sol complex into single molecules H_3A or ions A^{---} respectively. The depression $c' d I$ in the curve is an expression of the above described adsorption of the monovalent ions of the acid as compensating ions in the ionic atmosphere.

Fig. 23 and 24 show the relationship when applied to the ferric and aluminum phosphates respectively. The unbroken curves are the same as curves 1 and 2 in fig. 17 (Cf. table 6). We note that Fe and Al pass into solution in appreciable amount at the PO_4 minima. This is due to the formation of

a cationic sol complex and it is also because of this solvation that the PO_4 minima do not occur at a still lower pH because the above described adsorption of the H_2PO_4^- ions into the ionic atmosphere increases with a decrease in pH until the dissolution of the complex into single ions.

»Colloid-bound» and »saloid-bound» PO_4 .

We thus have to distinguish between two forms of fixation of phosphoric acid by Al and Fe. First we have the formation of slightly dissociated colloidal phosphates. In these the phosphoric acid occupies the position of an acidoid and forms a part of the amphoteric complex. This »colloid-bound» PO_4 may be displaced by OH ions and by other anions which, with Al and Fe, form slightly dissociated compounds, (i.e., humate, silicate). In the second place we have, what might be called »saloid-bound» PO_4 in the form of the monovalent anion H_2PO_4^- . All acids which form dissociated compounds with Al and Fe cause, if strong enough, an ionization of the basic residue in the amphoteric phosphates (through the formation of H_2O). The anions of these acids do not enter into the make-up of the amphoteric complex but merely form a compensating atmosphere around the latter due to the electrostatic attraction. These ions are, therefore, easily displaceable by any other anions, each according to its specific power to displace.

The »saloid-bound» anions increase, of course, with a lowering of the pH until they vanish, as such, with the dissolution of the cationic sol complex, when these ions become the anions of an ordinary salt. The amount of »saloid-bound» phosphate ions will, at a given pH, depend upon

1. the concentration of phosphate and
2. the concentration and nature of competing anions.

Thus the »saloid-bound» phosphate (and the depression in the curve on the acid side of the I.E.P.) would be smaller in

the presence of a high neutral salt concentration or merely by a substitution of the Cl ions by the stronger displacing divalent SO_4 ions. Evidence of the truth of the latter statement can be found in GAARDERS work. The lowest concentration of PO_4 in his aluminum phosphate system of equivalent proportions was 0.346 m.e. (cf. table 6). By using the sulphate instead of the chloride of aluminum the lowest PO_4 concentration becomes 0.564 m.e. (cf. GAARDERS table 7). This is a significant difference considering the PO_4 concentration at the I.E.P. of the chloride system which may be estimated at about 0.8 m.e.

The influence of the phosphate concentration upon the amount of »saloid-bound» phosphate is also strikingly illustrated by GAARDERS work where he lets Na_2HPO_4 interact with $\text{Al}(\text{OH})_3$ instead of AlCl_3 . The phosphate fixation is then much smaller but the aforementioned depression on the acid side of the I.E.P. is much deeper due to the higher phosphate concentration in the solution, that is, the »saloid-bound» phosphate is relatively much greater in this case (cf. GAARDERS fig. 7).

The effect of dilution on the PO_4 solubility and on the I.E.P. in a ferric phosphate system.

In this work we aimed to accomplish two things: (1) definitely establish the I.E.P. in one of GAARDERS systems and (2) study the effect of dilution. We therefore selected GAARDERS ferric phosphate system of equivalent proportions, but instead of 300 cc we increased the proportions to 500 cc as follows:

GAARDER series II:·

a cc	H_2O
8.6 m.e.	FeCl_3
8.6 »	Na_2HPO_4
b »	HCl
c »	NaOH
<hr/>	
= 500 cc	

Another series, ten times diluted, was prepared as follows:

GAARDERS series II diluted:

a cc	H ₂ O
0.86 m.e.	FeCl ₃
0.86 »	Na ₂ HPO ₄
b »	HCl
c »	NAOH
= 500 cc	

The mixing was done by adding the HCl to the FeCl₃ solution and the NaOH to the phosphate solution after which these reagents were rapidly mixed by pouring the phosphate solution into the chloride solution and then back and forth a few times between 600 cc beakers and finally into Erlenmeyer flasks where the precipitation was noted. After six days standing, during which the flasks were occasionally shaken, the cataphoresis measurements were made in a Mattson cell (1933) and the pH determined. The solution was then filtered off through a Schleicher and Schüll n:o 605, hard filter, the first 25 cc being discarded. The filtrates were then analysed for PO₄ by the method of Lorenz where the quantity was large and by the colorimetric stannous chloride method where small amounts were present. The results are shown in table 9 A and B, and in fig. 25, where the dissolved PO₄ is expressed in m.e. per 300 cc in order to make the data directly comparable with Gaarders results as shown in table 6 and fig. 23.

In fig. 25 we have plotted the results from the dilute system in two ways. Curve I *b* shows the amounts of PO₄ which would have been found in solution in 3 liters if GAARDERS series II had been diluted to this volume. Curve I *a* shows the amounts of PO₄ found in solution when 0.1 of the reagents used by GAARDER were dissolved in 300 cc.

The effect of the dilution is in agreement with previous observations by MATTSON (1930) and shows that:

Table 9.

A. The precipitation, cataphoresis and composition of the precipitate at various pH in a system containing 8.6 m.e. each of FeCl_3 and Na_2HPO_4 in 500 cc.

No.	Milliequiv.		Precipitation after		pH	Cataph. $\mu/\text{sec.}$ 1 v./cm.	M.E. PO_4 dissolv. in 300 cc
	HCl	NaOH	$\frac{1}{2}$ hour	6 days			
1	2.00	—	opal	opal	2.23	—	—
2	—	—	turbid	very turbid	2.25	—	—
3	—	2.00	turbid	x	2.66	—	0.266
4	—	2.50	xx	xx	2.97	—	0.291
5	—	3.00	xxx	xxx	3.33	+ 1.2	0.418
6	—	3.25	xxxx	xxxx	3.76	+ 0.8	0.544
7	—	3.50	xxxx	xxxx	4.58	— 0.7	0.784
8	—	3.75	xx	xxxx	4.89	— 1.4	0.810
9	—	4.00	x	xx	5.67	—	0.887
10	—	5.00	0 (yellow)	0 (reddish)	7.04	—	—

B. The same as A diluted 10 times.

1	0.20	—	0	0	3.02	—	—
2	—	—	opal	opal	3.20	—	—
3	—	0.20	x	xx	3.70	+ 1.3	0.099
4	—	.25	xx	xx	3.87	+ 0.9	0.091
5	—	.30	xx	xxx	4.25	+ 0.6	0.106
6	—	.325	xx	xxxx	4.45	+ 0.4	0.116
7	—	.35	xxx	xxxx	4.52	— 0.3	0.124
8	—	.375	xxx	xxxx	4.79	— 0.8	0.132
9	—	.425	x	x	5.75	—	0.198
10	—	.600	0 (yellow)	0 (yellow)	7.32	—	—

Isoelectric pH (interpolated):

A. 4.2

B. 4.5

Composition at I.E.P. (interpolated): A. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)_{0.88}$

B. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)_{0.77}$

1. The precipitate is more basic and the fixation of PO_4 is, therefore, smaller (cf. curve I *b*).
2. The concentration of the phosphate remaining in solution is lower (cf. curve I *a*).
3. The I.E.P. is higher.

How well the results of the two systems fit the Fe-phosphate curve in fig. 15 A is indicated by the points *c* and *d*

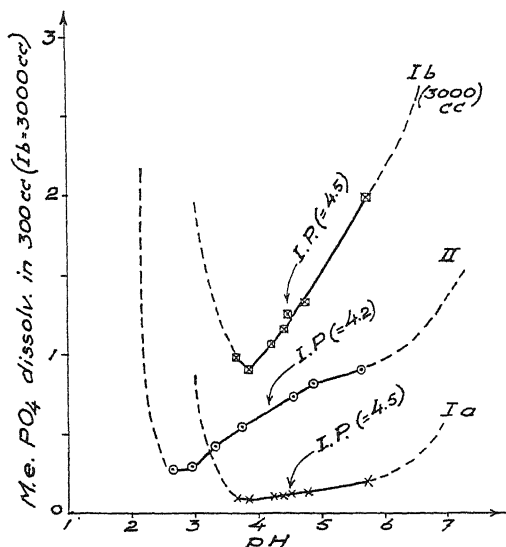


Fig. 25. The effect of dilution on the I.E.P. and the PO_4 solubility in a ferric phosphate system. Curve II shows GAARDERS system (cf. fig. 23); curves I *a* and I *b* show the same system diluted ten times (cf. table 9).

representing the concentrated and dilute systems respectively. If we assume the same I.E.P. (4.2) in the system prepared by GAARDER we get (cf. table 6) the point G slightly above the curve. The agreement between curve II and GAARDERS curve (fig. 23) is very good considering the somewhat different technique. His use of an ultra filter explains the lower position of his curve. Attention should also be called to the fact that we filtered and analysed only the precipitated systems

which could be used for cataphoresis. The partially solvated systems would require an ultra filter. It is interesting to note that the minimum in PO_4 solubility falls within a range of partial solvation, i.e., where the »saloid-bound» PO_4 is greatest. (Cf. table 9. x = beginning precipitation, xxxx = complete.)

The PO_4 fixation by a podzol (B_2).

The most detailed study on phosphate fixation has been done with the same soil which was used in the work described in the first paper of this series, namely the B_2 horizon material of the Haggbygget podzol. This soil showed a minimum in solvation about a pH of 4.6, being anionically solvated above and cationically solvated below this point. In order to make this work comparable with the previous work the same quantities of soil and water (200 g/2 000 cc) were taken for each experiment. Where smaller quantities were taken, as in the case of the other materials (permutite and Ancyclus clay) the same proportion was maintained and the results calculated on the basis of 200 grams.

The materials were shaken together with the various solutions for 15 hours and the filtrate analysed. The Al and Fe were determined by the o-oxyquinoline method. The pH was determined in the filtrate by the best adapted method, electrometrically or colorimetrically. Table 10 gives the results obtained without and with the addition of three different quantities of KH_2PO_4 at various pH. The results are graphically represented in figures 26, 27 and 28.

The relationships are best brought out by the figures as follows:

Figure 26: There is a minimum in the phosphate solubility, i.e., a maximum in fixation, on the acid side, and this minimum occurs at a lower pH the higher the proportion of phosphate present. This downward deflection of the point of minimum solubility (and solvation) is the same, it will be recalled, as that observed when humus was added to the soil, and is in

Table 10.

The composition of the filtrate and the I.E.P. of the sol complex obtained after shaking the Haggbygget podzol (B_2 -horizon) with various quantities of phosphate at different pH (200 g. soil in 2 liters).

I. No phosphate.

M.e. added	KOH:			HCl:					
	160	80	40	5	10	20	40	160	320
pH of extract	10.5	8.9	8.3	3.83	3.63	3.30	2.90	1.57	1.01
P_2O_5 g. . .	.019	.010	.002	—	—	—	trace	.0002	.0004
SiO_2 " . .	.020	.016	.014	.010	.016	.030	.058	.076	.134
Al_2O_3 " . .	1.150	.200	.068	.082	.160	.318	.650	1.483	1.800
Fe_2O_3 " . .	.075	.068	.042	.006	.010	.016	.034	.367	1.250

II. 4.0 m.mols KH_2PO_4 (= 0.284 g. P_2O_5).

M.e. added	KOH:						HCl:				
	320	160	80	40	20	0	40	80	160	320	640
pH of extract .	12.73	11.18	9.18	8.00	7.73	5.20	2.78	2.21	1.63	1.02	0.49
P ₂ O ₅ g.300	.090	.030	.017	.012	.005	.005	.007	.012	.034	.122

III. 8 m.mols KH_2PO_4 (= 0.568 g. P_2O_5).

M.e. added	KOH:				HCl:					
	40	20	10	5	5	10	20	40	80	160
pH of extract	7.65	7.07	6.68	6.09	4.43	3.55	3.11	2.69	2.17	1.53
I.E.P. of sol complex . .	an-ionic	an-ionic	an-ionic	an-ionic	no flocc.	4.52	4.96	5.38	5.65	5.90
P_2O_5 g. . .	.115	.105	.087	.068	.008	.004	.008	.018	.039	.069
SiO_2 " . .	.025	.016	.013	.009	.013	.012	.016	.033	.065	.130
Al_2O_3 " . .	.013	.011	.010	.013	.010	.033	.136	.370	1.005	1.863
Fe_2O_3 " . .	.010	.009	.005	.002	.002	.008	.018	.031	.062	.157

Table 10 (cont.).

IV. 32 m.mols KH_2PO_4 (= 2.272 g. P_2O_5).

M.e. added	KOH:		HCl:				
	40	10	5	40	80	160	320
pH of extract . . .	7.28	5.33	4.50	2.54	2.12	1.55	1.03
I.E.P. of sol complex	anionic	anionic	no floe.	(?)	3.50	4.20	4.92
P_2O_5 g.	1.359	1.265	1.090	.625	.736	.900	1.085
SiO_2 "040	.030	.025	.060	.099	.141	.232
Al_2O_3 "020	.010	.012	.254	.724	1.285	1.690
Fe_2O_3 "029	.006	.006	.029	.061	.159	.354

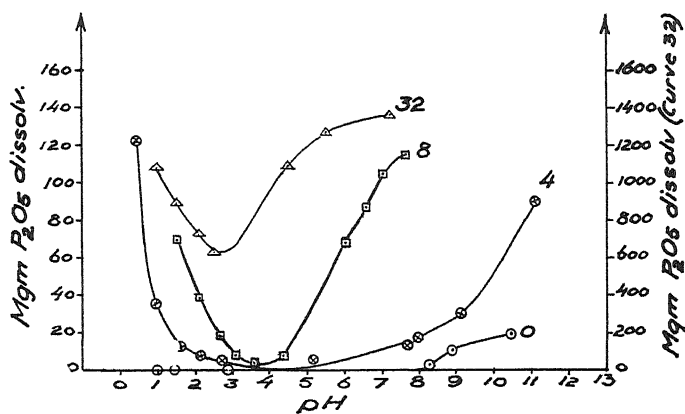


Fig. 26. The solubility of PO_4 at various pH when 0, 4, 8 and 32 m.mols KH_2PO_4 are added to 200 g. Häggbygget soil (podzol B₂) in 2000 cc. (Cf. table 10.)

complete agreement with the laws of isoelectric precipitation. It is an expression of the lowering of the I.E.P. of the soil complex.

Where no phosphate was added there is no appreciable amounts in solution on the acid side. But even in this case there must be a minimum in solubility and this minimum we may assume to be at the I.E.P. of the original soil complex

or at about pH 4.6. At this point the »colloid bound» acid must be at a maximum. The fact that very much less (mere traces) of PO_4 passed into solution on the acid side than on the alkaline side might be ascribed to a »colloid binding» on the acid side. If this is the explanation then the addition of a competing anion in the form of a neutral salt should increase the solubility of PO_4 on the acid side.

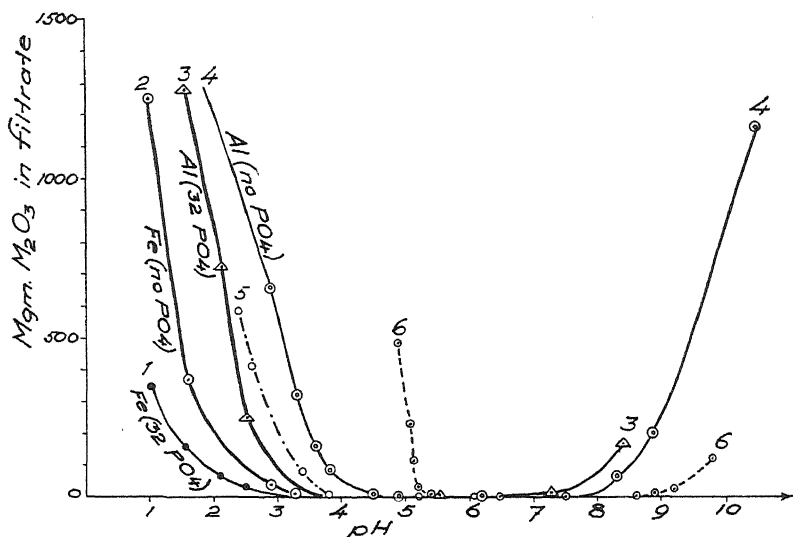


Fig. 27. The solubility (or solvation) of Fe and Al at various pH in the Häggbygget soil without (curves 2 and 4) and with the addition of 32 m.mols PO_4 (curves 1 and 3) to 200 g. in 2 000 cc. (Cf. table 10.) Curves 5 and 6 show the precipitation of Fe and Al as hydroxides respectively as adapted from GAARDER.

The adsorption of PO_4 is relatively much greater in low concentrations but it continues up to the highest concentration employed. If the amounts adsorbed are plotted against the amounts remaining in solution at the points of minima a curve similar to the curves in fig. 15 B is obtained. There is however, an important difference between the two systems. In the precipitation of PO_4 by soluble salts of Al and Fe all the valences come at once into play. With colloids, especially in

the aged and dehydrated condition, it is different. The capacity of the soil complex to bind acid and base is not a

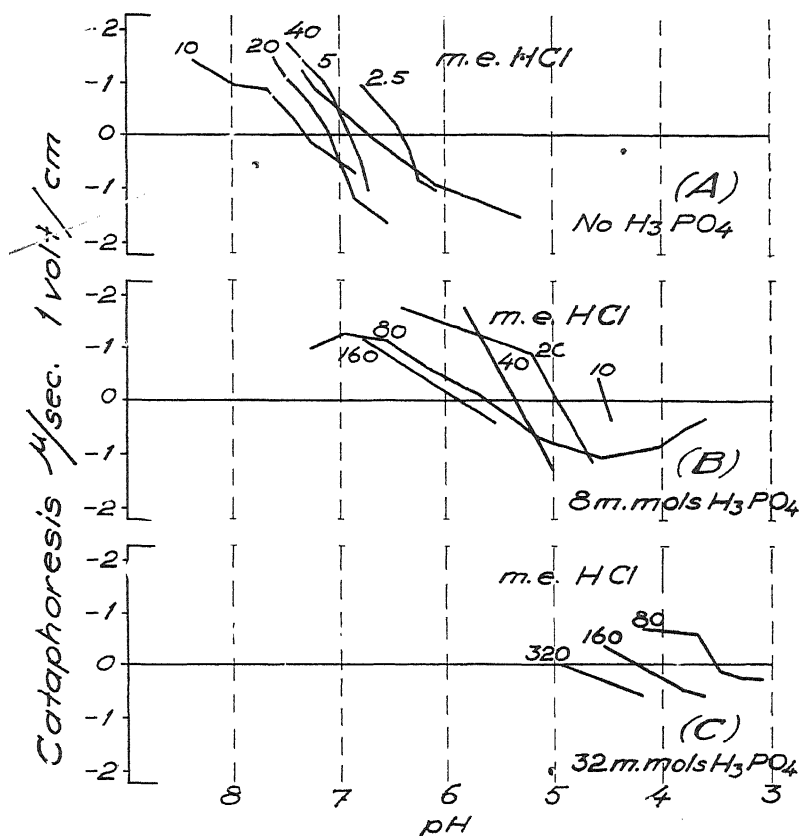


Fig. 28. The cataphoresis and the I.E.P.s of the cationic soil complex extracted at different pH from the Häggbygget soil (A) without and (B) and (C) with the addition of 8 and 32 m.mols PO_4 respectively to 200 g in 2 000 cc. Scattered figures indicate m.e. HCl added. (Cf. table 10.)

constant but depends upon the activation. At low and at high pH the complex undergoes hydrolysis, ionization and dispersion and the capacity to bind acid and base respectively increases, therefore. Thus a soil binds more base, at a given

pH, if taken (desaturated) from a higher pH than when taken (saturated) from a lower-pH. Similarly it will bind more acid, at a given pH, if taken from a lower than from a higher pH. The acidoid group is activated at high pH and the basoid group is activated at low pH. But this is not all because an activated acidoid group leads to a deactivated basoid group and vice versa. If, for example, the acidoid group has been activated by NaOH then the soil will bind less PO_4 because the phosphate ions will then have to compete with the ionized acidoid (humate, silicate) groups. That is, some of the ionized acidoid groups will combine with some of the basoid groups. This amounts to a lowering of the I.E.P. of the complex. Conversely, an activation of the basoid group at low pH will lead to an elevation of the I.E.P. Since the presence of neutral salts, such as chlorides, greatly enhance the ionization of Al and Fe (PAVER & MARSHALL, 1934) it is save to predict an increase in the phosphate fixation in the presence of chlorides in an acid soil. We thus come to the conclusion that whereas neutral salts cause a decrease in the »saloid-bound» PO_4 (by displacement of H_2PO_4^-) they will cause an increase in the »colloid-bound» PO_4 (by activation of Al and Fe).

Bradfield and associates (1935) make the significant statement that, for the soils studied by them (Upshur, Miami, and bentonite), the PO_4 fixation »proceeds very quickly at pH 4.5—7.5 and shows a fairly sharply defined saturation value which is independent of the concentration of the PO_4 added». Since we have only three points with which to express the relationship we are unable to show the exact form of the curve, but the statement can only be approximately true for our type of soil. There is however a theoretical basis for the statement. Thus if the apparent dissociation constants of phosphoric acid and of the basoid group are high enough, that is, if the dissociation of their compound is low enough, we would get complete saturation with a small excess of PO_4 and the curve would get the form of a right angle, characteristic of ordinary stoichiometric precipitates. There is at

any rate a fundamental difference between a »colloid binding» and a »saloid binding». The saloid-bound ions are dissociated and easily exchangeable by any other ions of the same sign. The capacity of the complex to bind these ions at a given pH is not constant but depends on the concentration of the ions in the solution. Because of the suppression of the ionization the apparent dissociation constant of the acid residue grows larger in the presence of a salt and the complex will bind more base the greater the salt concentration. In the case of the »colloid-bound», practically non-dissociated ions, there can be no such effect.

Figure 27: Another expression of the lowering of the I.E.P. by the addition of PO_4 to the soil is found in fig. 27. Curves 2 and 4 show the solubility of Fe and Al, respectively, when no PO_4 was added to the soil. With 32 m.mols PO_4 per 200 grams soil the solution of Fe and Al takes place at considerably lower pH as shown by curves 1 and 3. Curves 5 and 6 are adapted from GAARDERS work and show the precipitation of Fe and Al as hydroxides from their chlorides, respectively. The lower the I.E.P. of the soil complex the lower is the pH at which Al and other cation toxicity makes its appearance. (MATTSON & HESTER, 1933).

Figure 28: The figure shows the cataphoresis and the I.E.P.s of the cationic sol complex obtained in the presence of 8 and 32 m.mols PO_4 (series B and C respectively). The corresponding values for the series containing no PO_4 are taken from the previous work (series A). For details of the method the reader is referred to the first article in this series of papers. It will be seen that the I.E.P. of the cationic sol complex is lower the higher the PO_4 content and is higher the lower the pH of the extract, that is, the greater the amount of HCl added. This is all in agreement with previously established facts.

Figure 29: We have seen that the minimum in PO_4 solubility is no dependable criterion as to the position of the

I.E.P. of the gel complex of the soil, due to a saloid binding of H_2PO_4^- on the acid side. We can, however, fairly accurately determine the position of the I.E.P. of the gel complex by plotting the I.E.P.s of the cationic sol complexes and the pH of the extracts against the number of m.e. HCl added to the soil as in fig. 29. We then get two curves, one upper, showing

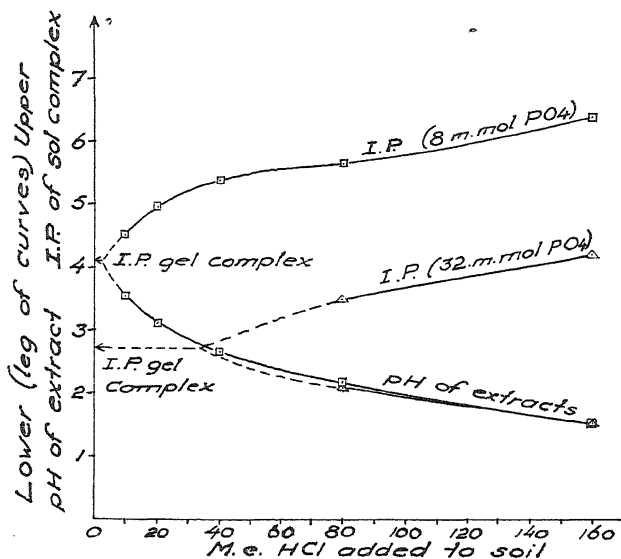


Fig. 29. The I.E.P. of the gel complex as determined by the point (extrapolated) where the pH of the extract coincides with the I.E.P. of the sol complex. (Cf. table 10.)

the I.E.P.s of the sol complexes, and one lower, showing the pH of the extracts. A little reflection will make it obvious that these two curves will, when extrapolated, intersect at the I.E.P. of the gel complex (about pH 4.1 in the presence of 8 m.mols PO_4 and about pH 3.75 in the presence of 32 m.mols PO_4 per 200 g. soil). The figures might be used as an illustration of the principles of isoelectric weathering.

The PO_4 fixation by Ancyclus clay.

The podzol B_2 material contains no carbonates and practically no exchangeable Ca whereas it possesses a relatively strong basoid group. The Ancyclus clay represents the other extreme. It is a slightly weathered clay of glacial origin, is saturated with bases and contains some CaCO_3 . This all expresses itself in its behavior toward PO_4 as shown in table 11 and in fig. 30.

Figure 30: All three of the curves show two minima, one at low pH and a still deeper one at pH 12 with intervening maxima at and above the point of neutrality.

Where no phosphate was added there is considerable PO_4 in solution at low pH and the minima in the 4 and 8 m.mol series are less deep and occur at lower pH than in the case of the podzol B_2 material. This we take as an expression of a weaker basoid group in the Ancyclus than in the B_2 . In the Ancyclus as in the B_2 the minima are deflected toward lower pH with an increase in PO_4 .

The very low minima on the alkaline side must be ascribed to Ca and, perhaps, to some extent to Mg. The precipitation is nearly complete (up to 8 m.mols PO_4) at pH 12 and is, according to GAARDER, due to the formation of basic Ca-phosphates. The intervening maxima are, like the minima on the acid side, deflected toward lower pH with an increase in PO_4 .

Micellar and extra-micellar binding.

The fixation of PO_4 on the acid side we ascribed to the basoid group in the colloidal micelle and we have distinguished between »*colloid-bound*» PO_4 (when the ion enters as a non-diffusible structural unit in the colloidal aggregate) and »*saloid-bound*» PO_4 (when the ion enters into the diffusible ionic atmosphere merely as an electrical compensation to the colloidal ion complex of opposite sign of charge). These two forms of binding we might call *micellar binding* to distinguish them

from the *extra-micellar binding* as when the PO_4 (or any other ion) is precipitated by another ion outside the soil micelle. The fixation of PO_4 on the alkaline side we ascribe to such an extra-micellar binding, i.e., the precipitation of Ca and Mg phosphates.

Table 11.

The solubility of PO_4 at various pH in the system Ancylus clay + phosphate. (200 g. clay in 2000 cc).

I. No phosphate.

M.e. added	KOH:							HCl:					
	320	160	80	40	20	10	0	20	40	80	160	320	
pH of extract	12.95	12.62	12.10	11.20	9.52	8.10	7.47	—	3.62	—	2.04	1.09	
P ₂ O ₅ g.	.004	.001	.0005	.0004	.0009	.0001	0	—	.601	—	.006	.060	

II. 4.0 m.mols KH_2PO_4 (= 0.284 g P_2O_5).

pH of extract	13.05	12.70	12.12	11.07	8.90	7.90	7.50	6.29	3.66	2.69	2.06	1.28
P_2O_5 g.	.004	.002	.001	.006	.032	.072	.112	.068	.030	.037	.034	.200

III. 8.0 m.mols KH_2PO_4 (= 0.568 g P_2O_5).

pH of extract	13.00	12.60	12.00	10.45	7.90	7.65	6.96	5.92	3.81	2.73	2.11	1.21
P_2O_5 g.	.013	.006	.003	.080	.155	.270	.365	.292	.137	.102	.094	.390

The PO_4 fixation by permutite.

The permutite used was a commercial Na-saturated product containing 178.5 m.e. electrodialyseable base per 100 grams. Portions of the material were saturated with Ca and Mg by treatment with the corresponding chlorides in the usual manner. The results of the study on PO_4 fixation by the three samples are shown in table 12 and in fig. 31.

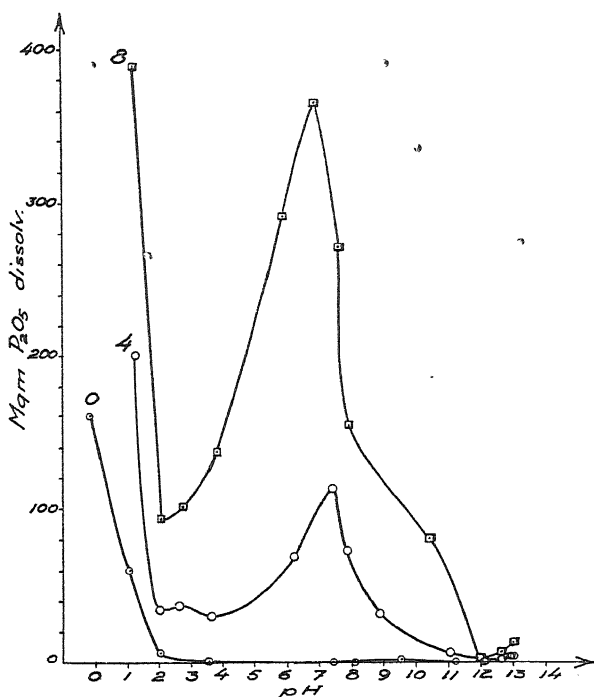


Fig. 30. The solubility of PO_4 at various pH when 0, 4, and 8 m.mols KH_2PO_4 are added to 200 g. Ancyclus clay in 2 000 cc. (Cf. table 11.)

Figure 31: All three of the curves have a minimum in solubility extending from a pH about 4.0 to 5.5 or 6.0. The micellar binding attains, therefore, a maximum at a relatively high pH indicating a strong basoid group, i.e., a high I.E.P., in the permutite.

The Na-permutite shows only one type of binding, i.e., the micellar type. On the alkaline side there is no fixation of PO_4 by this permutite.

The substitution of Na by Ca gives rise to the extra-micellar type of binding and to a curve resembling that of the Ancyclus with a second minimum at about pH 11. The intervening maximum falls at about pH 7 as in the case of the Ancyclus

Table 12.

The solubility of PO_4 at various pH in the system permutite + phosphate. (200 g. permutite + 8 mmols KH_2PO_4 in 2000 cc.)

I. Na-permutite.

M.e. added	KOH:								HCl:								
	640	320	160	80	40	20	10	0	10	20	40	80	160	320	640	1 280	2 560
pH	—	12.17	11.45	10.80	10.22	9.40	8.10	7.20	6.80	6.53	5.86	5.60	5.20	3.77	3.23	2.62	0.38
P ₂ O ₅ g. . . .	—	.580	.570	.570	.580	.570	.580	.440	.280	.180	.052	.006	.001	.002	.015	.430	.520

II. Ca-permutite.

pH	—	11.67	10.77	—	9.22	—	—	7.10	6.70	6.34	6.21	6.10	5.04	—	—	2.56	0.20
P_2O_5 g. . . .	—	.048	.018	—	.125	—	—	.265	.100	.040	.009	.003	.001	—	—	.340	.555

III. Mg-permutite.

pH	11.82	—	9.87	—	8.77	—	—	7.20	6.80	6.45	6.25	6.05	5.70	—	3.31	2.83	0.41
P_2O_5 g.540	—	.450	—	.415	—	—	.255	.100	.040	.010	.003	.001	—	.010	.230	.575

as well as in the case of the pure systems studied by GAARDER (cf. fig. 18).

The substitution of Na by Mg reduces the PO_4 solubility on the alkaline side, it is true, but it does not give rise to a second minimum as does Ca. According to GAARDER'S work (cf. fig. 17 and 18) Mg as well as Ca gives rise to a minimum in PO_4 solubility on the alkaline side. GAARDER found further that silica did not increase the solubility of Ca-phosphate.

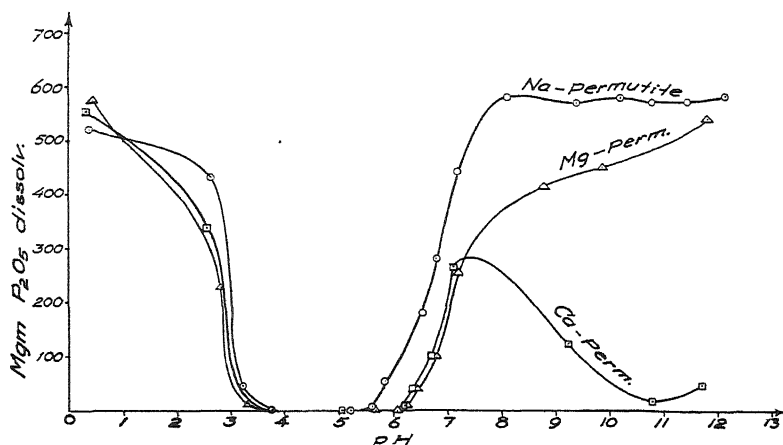


Fig. 31. The solubility of PO_4 at various pH when 8 m.mols KH_2PO_4 are added to 200 g. permutite in 2000 cc. (Cf. table 12.)

The effect of silica on Mg-phosphate was not investigated. The result obtained by us is, however, not surprising in view of the fact that Mg-silicate is very much less soluble than Ca-silicate (Joffe et al 1935). Ca-phosphate is, on the other hand, somewhat less soluble than Mg-phosphate. The silicate ion must, therefore, displace PO_4 more effectively from the Mg than from the Ca compound. This was verified by adding KH_2PO_4 to a series of solutions containing MgCl_2 together with an excess Na_2SiO_3 . There was no fixation of PO_4 at any pH. This effect of the silica might extend to the hydrous aluminosilicates such as permutite and those present in the

soil. This would account for the absence of a minimum in PO_4 solubility in the Mg -permutite. The effect of the humates is probably different from that of the silicates because here it is the Ca-compound which is the least soluble. The effect of silica and humus upon the solubility of the different phosphates shall be dealt with later in our studies of the »phospho-silicates» and »phospho-humates».

The activity ratio acidoid/basoid.

Figure 32: We compare here the PO_4 solubility in the three systems (the podzol B_2 , the Ancyclus clay and the Na-permutite) to which 8 m.mols KH_2PO_4 was added. In fig. 26 and 30

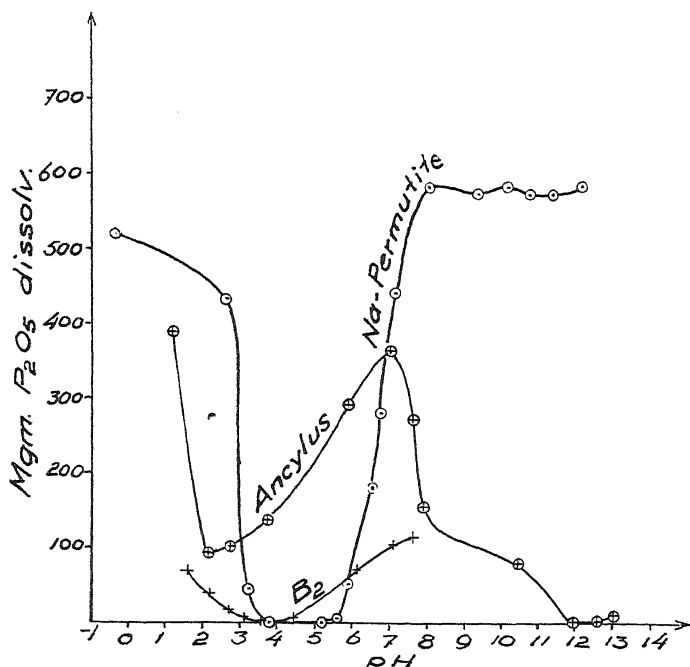


Fig. 32. The solubility of PO_4 in the podzol B_2 , in Ancyclus clay and in Na-permutite. 8 m.mols KH_2PO_4 (= 0.568 g. P_2O_5) added to each. (Cf. tables 10, 11, and 12.)

we have seen how the PO_4 solubility minima on the acid side are deflected to a lower pH by an increase in the PO_4 content of the systems. In fig. 32 we note a similar deflection, from the permutite system, with a minimum at the highest pH, to the Ancyclus system, with a minimum at the lowest pH, although the (added) amount of PO_4 is here the same in all. The reason for this deflection is the same in both cases: a lowering of the I.E.P. due to an increase in the ratio

$$\frac{\alpha A}{\alpha B}$$

where α expresses the activity of the acidoid (A) and basoid (B) groups.

In the first case (fig. 26 and 30) the I.E.P:s were lowered by increasing the quantities of PO_4 added, whereas in the second case (fig. 32) the I.E.P:s were already lower in the different materials in the given order. If, for example, we add silica or humus to the B_2 material then the PO_4 solubility minimum would be deflected to a lower pH but the minimum would, at the same time, be at a higher PO_4 concentration, because the soil would bind less PO_4 . The B_2 curve would, in other words, be deflected toward the position occupied by the Ancyclus curve.

GAARDER and GRAHL-NIELSEN (1935) have studied the PO_4 fixation of several soils in relation to the acidoid/basoid ratio as determined by analysis. (Inorganic colloids by TAMMS acid oxalate method and humus colloids by the colorimetric method and by oxidation with KMnO_4). The difficulty is that we have no reliable analytical method for determining this ratio. The oxalate method gives us a fair estimate of the sesquioxide content but tells us nothing about their activity as basoids. The small amounts of silica which pass in solution bear no relation to the inorganic acidoids of the soil because the soil has a larger cation exchange capacity after than before the oxalate treatment (allowing for the loss in organic matter)

(LUNDBLAD 1934). The activity of the humus as acidoid is also a very variable quantity. Nevertheless the work of GAARDER and GRAHL-NIELSEN brings out an unmistakeable relationship between the acidoid/basoid ratio and PO_4 fixation. They find among other things that the solubility curve (for PO_4) assumes the most extreme forms in soil samples having a large excess of basoids or a large excess of acidoids. In the first named the phosphoric acid is practically insoluble over the entire range of pH from 3 to 8, in the latter the phosphoric acid is considerably soluble and little dependent on the reaction. Between these extremes they find all transitions in the types of solubility curves all depending on the relative and the absolute quantities of the ionically and colloiddally dispersed (active) bases — Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO and MgO — and acids — humic, silicic, carbonic — in the soil.

The Ca-saloid \rightleftharpoons Ca-phosphate equilibrium.

GAARDERS work on Ca-phosphate (cf. fig. 17) shows a minimum for PO_4 at pH about 7 and for Ca at pH 11. Our Ca-permutite curve and Ancyclus curves show minima for PO_4 at pH 11 and 12 respectively and high maxima at 7. It appears therefore that the fixation of PO_4 by Ca in a soil is different from the precipitation in a pure system. An explanation is easily found on the basis of the mass law. In the soil the PO_4 must compete with the soil acidoid for the Ca. Whether the Ca is to combine with one or the other will depend on the solubility product of each combination. At pH 7 the solubility of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ is about 1 m.e. per liter, an appreciable concentration. If the soil acidoid maintains a lower Ca concentration it will decompose the phosphate and render the PO_4 soluble. This is within certain limits undoubtedly also the case. At pH 11 the basic phosphate is formed leaving practically no Ca ions in solution. The Ca will here leave the soil acidoid to form the basic phosphate thus fixing the PO_4 . The reaction is then at pH 7:

Ca-phosphate + KNa-saloids \rightarrow Ca-saloids + KNa-phosphates
 and at pH 11?

Ca-Saloids + KNa-phosphates \rightarrow Ca-hydroxy-phosphates + KNa-saloids.

This will explain why the maximum in PO_4 solubility may extend over a wide zone about the neutral point as in the case of the Ancylyl and the Ca-permutite which possess strong acidoid groups. The Ancylyl contains only small quantities of CaCO_3 . How larger quantities would affect the position of the PO_4 solubility minimum on the alkaline side and therefore also the width of the maximum we do not know. But this and many other factors will be the objects in our next investigation.

The lability of the amphoteric complex.

We generally speak about the base unsaturated soil acidoid as if it contained displaceable H ions equivalent to the full capacity of the soil to bind base and exchange cations. We even determine the amount of H ions assumed to be present by measuring the exchange acidity obtained by leaching the soil with a neutral salt. But these H ions may only to a small extent exist in the soil in the form of a free acidoid. The soil complex is an ampholytoid and the more pronounced the amphoteric properties the smaller will be the number of free H ions in the unsaturated soil or at the I.E.P.

The lability of the phosphated soil complex is proved by the steep maxima and minima in the solubility of PO_4 . Within a certain limit of pH the PO_4 changes from one type of combination to another. A striking illustration, suitable for the lecture table, of the lability of the amphoteric ferric phosphates may be made by preparing a series like that described in table 9. The isoelectric precipitate is greenish yellow, at high pH the sol is reddish brown due to the formation of

free ferric hydroxide by the alkaline hydrolysis, and the addition of a few drops of a ferrocyanide solution imparts a blue color on the acid side showing free ferric ions formed by the acid hydrolysis.

The higher ferric phosphates possess a cation exchange capacity at pH 7 equal to 0.5 m.e. per m.mol PO_4 (cf. table 5). It is not probable that there is so many H ions present at the I.E.P. It is more probable that the amphoteric precipitate undergoes changes similar to the theoretical reactions shown in table 8 and in fig. 20 and we may assume this to apply to the silicates and the humates as well.

We shall now attempt to formulate the changes taking place in the phosphated soil complex as a result of a changing pH. We have already discussed the changes taking place on the acid side of the I.E.P. in connection with the GARDER effect, i.e., the depression in the left hand bottom of the U-curve (cf. fig. 23 and 24). This we ascribed to a saloid binding of H_2PO_4^- . Taking the ferric phosphate as an example we might express the isoelectric compound by either of the following formulas:



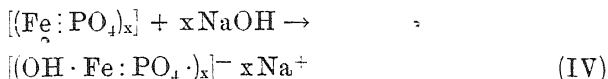
or



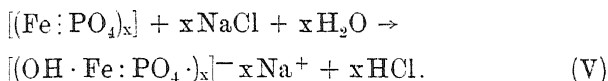
In the first and second cases we have a (practically) non-dissociated compound and in the second case a dissociated or »zwitter» ionic compound. Which of these forms dominate in the complex we do not know but the fact that the ampholytoid combines with both the anions and the cations of a neutral salt at pH near the I.E.P. points to the existence of »zwitter» ions.

Besides these phosphates of equivalent proportions, which represent the highest saturation, we have, of course, a whole series of basic phosphates down to pure $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

If the isoelectric phosphate be titrated with a base or leached with a neutral salt to pH 7 it will undergo a hydrolysis and react with the base or salt as follows:



or



Equation V shows how we can get exchange acidity without any exchangeable H in the complex.

At higher pH, if not already at pH 7, the hydrolysis will result in a liberation of the »colloid-bound» PO_4 resulting finally in a complete destruction of the phosphate complex.

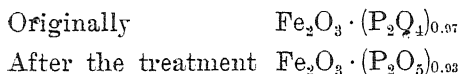
In his original work on the base exchange of the amphoteric phosphates MATTSON used the NH_4 ion, taking it for granted that the Ca ion could not be displaceable since it forms insoluble compounds with PO_4 . It has, however, later been found that the Ca adsorbed by the ferric phosphate complex is easily displaced by NH_4Cl .

The experiment was carried out as follows:

One gram of an isoelectrically precipitated ferric phosphate (I.E.P. = pH 3.8), prepared nearly ten years ago and kept in the form of a dry powder, was leached with a neutral n. 1.0 Ca-acetate solution until the filtrate was neutral, washed with water, and the adsorbed Ca displaced by n. 1.0 NH_4Cl solution. The treatment was repeated four times on the same sample. The phosphate, which originally had a light greenish yellow color, changed during the treatment to a brownish yellow color. On the basis of oven dry weight the exchange capacities in milliequivalents Ca per gram phosphate were as follows:

Treatment:	1st	2nd	3rd	4th
M.e. g.:	2.18	2.70	2.92	2.80

Out of 0.395 gram P_2O_5 present in one gram only 0.016 g. was lost through the leachings (in all about 4 liters). The composition of the phosphate was:



At the end of the experiment the now rather dark brownish yellow material was shaken in some water with 2.8 m.e. HCl. The color then changed rapidly to a lighter yellow.

The change in color from a light to a dark yellow when the pH is increased and the opposite change in color when the pH is decreased is an expression of the reaction shown by equations IV and V. The hydrolysis thus brought about accounts for the gradual increase in the exchange capacity which reaches a maximum in the third treatment. The exchange capacity is here about 0.54 m.e. per m.mol PO_4 . In the fourth treatment the opening of new bonds by hydrolysis is apparently outweighed by the loss in PO_4 .

It appears, therefore, that Ca becomes »saloid-bound» (and not »colloid-bound») to the phosphate complex as in the case of other soil acidoids. The PO_4 has, therefore, in this as in other respects, different properties when it occupies an acidoid position than when it exists in the form of a single ion. Thus the acidoidal PO_4 binds the Ca ions so lightly that they are easily displaced by the alkali cations, and yet the Ca ions are so completely removed from solution that the highly insoluble tri-phosphate cannot form although the solution contains an appreciable excess of free PO_4 (cf. fig. 30 and 31). It is apparently not until the acidoid PO_4 is liberated by hydrolysis of the complex at high pH that Ca is also liberated and that the two together can form an extra-micellar precipitate of Ca-phosphate.

These extraordinary properties of the saloids must be ascribed to their potentially soluble nature. The diffusible ions (Gegenionen) are electrostatically attracted by the non-diffusible ionic complex and thereby effectually removed from solution, but they remain in the dissociated condition. The tendency of the saloids to dissolve is manifested through their solvation. But solvation is possible only under condition of a strong charge and high degree of hydration. In the gel condition the »saloid-bound» ions are completely removed from the solution; and so the phenomena of ionic exchange become apparent as a process associated with the colloidal condition although the nature of the reaction is not different from that which takes place when a solution of NaCl is mixed with a solution of KNO₃.

Summary.

The isoelectric precipitation of ferric and aluminum phosphates is briefly reviewed.

The work of GAARDER on phosphate fixation has been discussed with reference to the electro-chemical relationships.

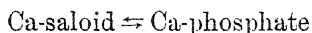
The strenght of phosphoric acid in the acidoid condition is discussed.

The PO₄ fixation has been studied in material from the B horizon of a podzol, in Ancyclus clay and in permutite, the latter in the Na, Ca and Mg-saturated condition. There is a maximum on the acid side at a pH corresponding to the isoelectric point of the complex, and on the alkaline side in the presence of exchangeable Ca.

A distinction is made between »saloid-bound» and »colloid-bound» PO₄, and between micellar binding and extra-micellar binding.

The activity of the acidoid and basoid groups and the lability of the amphoteric complex are discussed.

The equilibrium:



is discussed.

Resumé.

Inledningsvis redogöres för de lagbundenheter, som bestämma den isoelektriska utfällningen av de amfotära fosfaterna. (Jämf. fig. 15 A och B samt tabell 5.)

Gaarders grundläggande arbete över fosforsyrans fastläggning i marken har ägnats en ingående behandling, varvid försök gjorts till en elektrokemisk tolkning av löslighetskurvornas förlopp genom tillämpning av teorien om kolloidala elektrolyter. (Jämf. tabell 6 samt fig. 16—25.)

Fosforsyrans styrka såsom acidoid (syrareast i de kolloidala fosfaterna) har diskuterats. På grund av att de »kolloidbundna» valenserna icke undergå någon nämnvärd ionisation, blir syra-resten betydligt förstärkt.

Fosforsyrafastläggningen i en rostjord i *ancylus-lera* samt i en Na-, Ca- och Mg-mättad permutit har blivit undersökt vid olika pH med följande resultat:

Fosforsyrans löslighet visar ett minimum på den sura sidan vid ett pH, som motsvarar markkomplexets isoelektriska punkt, samt på den alkaliska sidan i närvaro av kalk. Löslighets-maximet. mellan de båda minima ligger i närheten av neutralitetspunkten. Magnesiumionen är så fast bunden vid kisel-syra, att den ej i silikathaltiga jordar torde spela någon nämnvärd roll för fosforsyrans fastläggning och för övrigt kan en eventuell fastläggning av PO_4 vid Mg endast ske vid synnerligen höga pH. (Jämf. tabell 10—12 samt fig. 26—32.)

Fosforsyrafastläggningen sker i tre olika former:

1. *Kolloidbunden* PO_4 , då denna grupp inträder som en strukturell enhet i det kolloidala aggregatet.

2. *Saloidbunden* PO_4 , då gruppen i form av H_2PO_4^- ingår i ionsvärmen, som omgiver det på den sura sidan om den isoelektriska punkten positivt laddade ionkomplexet. Dessa båda bindningsformer kunna betecknas som *micellarbindning* till skillnad från

3. *extra-micellarbindning* då PO_4 -gruppen bindes av Ca- eller av andra i markvätskan förekommande kationer, som med PO_4 bilda olösliga föreningar.

Aktivitetsförhållandet mellan det amfotära komplexets acidoida och basoida grupper samt de faktorer, som inverka på detta förhållande, ha diskuterats.

De acidoida gruppernas förmåga att binda Ca-ionen samt denna förmågas inflytande på kalciumfosfatets upplösning har framhållits såsom en viktig faktor i markens fosforsyrahushållning.

References.

- BRADFIELD, R., SCARSETH, G., & STEELE, J. G., 1935. Factors affecting the retention of phosphate in clays. — Trans. Third Intern. Congress of Soil Sci. Vol. I, p. 74—75.
- GAARDER, T., 1930. Die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden. — Meddel. n:o 14 Vestlandets Forstl. Forsöksstat. Bergen, p. 1—140.
- GAARDER, T., & GRAHL-NIELSEN, O., 1935. Die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden II. — Ibid. n:o 18, p. 1—107.
- JOFFE, J. S., KARDOS, L. T., & MATTSO, S., 1935. The laws of soil colloidal behavior: XVII. Mg-silicate — its base exchange properties. — Soil Sci. vol. 40, p. 255—268.
- LUNDBLAD, K., 1934. Studies on podzols and brown forest soils: I. — Soil Sci. vol. 27, p. 137—155.
- MATTSO, S., 1933. Cataphoresis. An improved cylindrical cell. — J. of Phys. Chem. vol. 37, p. 223—227.
- , The laws of soil colloidal behavior:
1930. III. Isoelectric precipitates. — Soil Sci. vol. 30, p. 459—495.
1931. IV. Isoelectric precipitates. — Soil Sci. vol. 31, p. 57—77.
- MATTSO, S., & HESTER, J. B., 1933. XII. The amphoteric nature of soils in relation to aluminum toxicity. — Soil Sci. vol. 36, p. 229—244.
- MATTSO, S., & GUSTAFSSON, Y., 1937. The electro-chemistry of soil formation: I. The gel and the sol complex. — Lantbrukshögskolans Annaler, vol. 4, p. 1—54.
- PAVER, H., & MARSHALL, C. E., 1934. The rôle of aluminium in the reactions of the clays. — J. Soc. of chem. Ind. vol. LIII, p. 750—760.

Hordeum agriocrithon nova sp., a wild six-rowed barley.

By EWERT ÅBERG.

*Communication no. 6 from the
Institute of Plant Husbandry.*

Introduction.

When Dr. Harry Smith returned to Uppsala in the spring of 1935 from a botanical expedition in East Tibet, he brought back a number of samples of barley and wheat from the regions visited. These samples he handed over to the Institute of Plant Husbandry of the Agricultural College of Sweden, and the present author was charged with the treatment of the material. The material was collected in the East Tibetan highlands within an area extending about 200 km to the north and 50 km to the south of Tachienlu (fig. 1), and 100—150 km to the east and west of the same place. There were 21 samples, of which 14 were barley and 7 were wheat. Most of them were from Maoniu (Ndröme) and Taining (Tailing, Ngata), while single samples came from Dorje Drag, Taofu (Dawo), Lhamo Mondeh La, Chungo, Kangting and Chinchih-sien. When the material was examined it was found that a great number of species and varieties were represented, both of barley and wheat. The work is not yet completed, but a new *Hordeum* species with brittle rhachis which was isolated from one of the samples has been studied during the past year and will be described in the following. Before giving an account of the work in determining the species, I wish to present the identification system of the new species.

Identification.

Hordeum agriocrithon E. Åberg nova sp.

Planta annua, aestiva;

Spica quadrangularis, laxiuscula, spiculis regulariter 6-fariam dispositis;

Rachis fragilissima, angulis dense pilosis;

Spiculae omnes hermaphroditae, sessiles, rachilla in parte sterili longe pilosa;

Glumae dorso valde pilosae, lineari-lanceolatae 6—7 mm longae, ca 1 mm latae, in aristam 12—13 mm sensiu attenuatae;

Granum augustum, 9—12 mm longum, in diametro 3.0—3.2 mm \times ca 2.0 mm, basi e typo »erectum», stramineum;

Lemma, caryopside adnata, 5-nervis, nervis dorsalibus 2 et 4 dentibus 7—9 munitis, nervis dorsalibus 1 et 5 dentibus paucionibus vel deficientibus, arista, angulis dentata, in parte media spicae in spiculis intermediis 11—12 cm in lateralibus 9—10 cm longis;

Palea, caryopside adnata, 2-nervis;

Lodiculae longe pilosae.

Spring barley;

Four-sided spike, slender, with six rows of kernels;

Rhachis articulate, with very hairy edges;

Florets of spikelets hermaphroditic, unstemmed, rhachilla long-haired;

Outer glumes very hairy on dorsal side, linearly lanceolate, 6—7 mm long, ca. 1 mm wide, provided with 12—13 mm long awns;

Kernels slender, 9—12 mm long, 3.0—3.2 mm wide, and about 2.0 mm thick, of erectum type, yellowish;

Lemma grown together with caryopsis, 5-nerved, second and fourth dorsal nerves with 7—9 barbs, first and fifth with single barbs or without barbs, awns with barbs, in middle

part of the spike the awns of the middle row are 11—12 cm long, and those of the side rows, 9—10 cm long; Palea joined to caryopsis, 2-nerved; Lodicule long-haired.

Material and methods.

It was necessary to divide the material before the planting in the spring of 1935, as different cereals as well as different forms of the same cereal (naked and hulled) were present. One sample (13064) of wheat collected in Taofu (fig. 1) on Sept. 19, 1934, had the following composition:

Wheat	156.90 g
Naked barley, purple kernels	3.67 »
Hulled barley, yellowish kernels	0.09 »
Oats, white	0.09 »
Remainder:	
seed material	0.05 »
stones, gravel, etc.	0.47 »
Total	161.27 g

Of this sample the following quantities were planted in the spring of 1935:

Wheat	45.05 g
Naked barley	0.95 »
Hulled barley	0.06 » (2 kernels)
Oats, white	0.09 »
Remainder	0.05 »
Total	46.20 g

The »remainder» material consisted of broken and very shrunken kernels. Wheat and naked barley were sown on plots, while the hulled barley, the oats, and the remainder were sown in Mitscherlich jars in the cage. During the summer one plant developed from one of the two hulled barley kernels, and another barley plant from the remainder. These two proved themselves later to be the most interesting and mutually similar. Their characteristic qualities appeared when

they had ripened; the spike was six-rowed and brittle and consequently articulated into spikelet groups attached to the internodes of the rhachis.

In the spring of 1936, 1.40 gr's. of material; i. e., some naked barley and the hulled kernel saved from the 1935 planting, was sown in Mitscherlich jars. From the hulled kernel a plant developed in 1936 of which the spike structure could not be determined and which yielded very unsatisfactory kernels. Fully developed plants were not obtained until the summer of 1937. The rhachis was articulate even in these, but the spike in general was not like the spikes of the plants which were developed in 1935, but differed in regard to the development of the awns. Sufficient material for the description of the latter plants is not yet available and, therefore, only the first-mentioned plants will be described here. The other barleys included in the sample are not uniform, but consist of various forms with widely differing qualities. However, none of them displays characters which correspond with the main characters of the species that will be described here; they all have the features of the cultivated forms.

Before proceeding to an account of the work with the new *Hordeum* species, and of the methods used, I shall describe briefly the region in which it was found.

Taofu is situated on a comparatively large plateau, about 3000 m above sea level in a valley passage lying between mountains some 7000 m high, in the border regions of the East Tibetan highlands. According to the Swiss investigator HEIM (1933), the climate of Taofu is rather dry. The rainy season comes during the summer, whereas the six months of the winter (October-May) are almost entirely devoid of precipitation. The figures below, quoted from HEIM, give the range of the temperature during the year:

Minimum	temperature	for the winter	-24° C
Maximum	"	"	"	(in the shade) . - 3° C
Minimum	"	in	" summer + 7° C
Maximum	"	"	" + 22° C

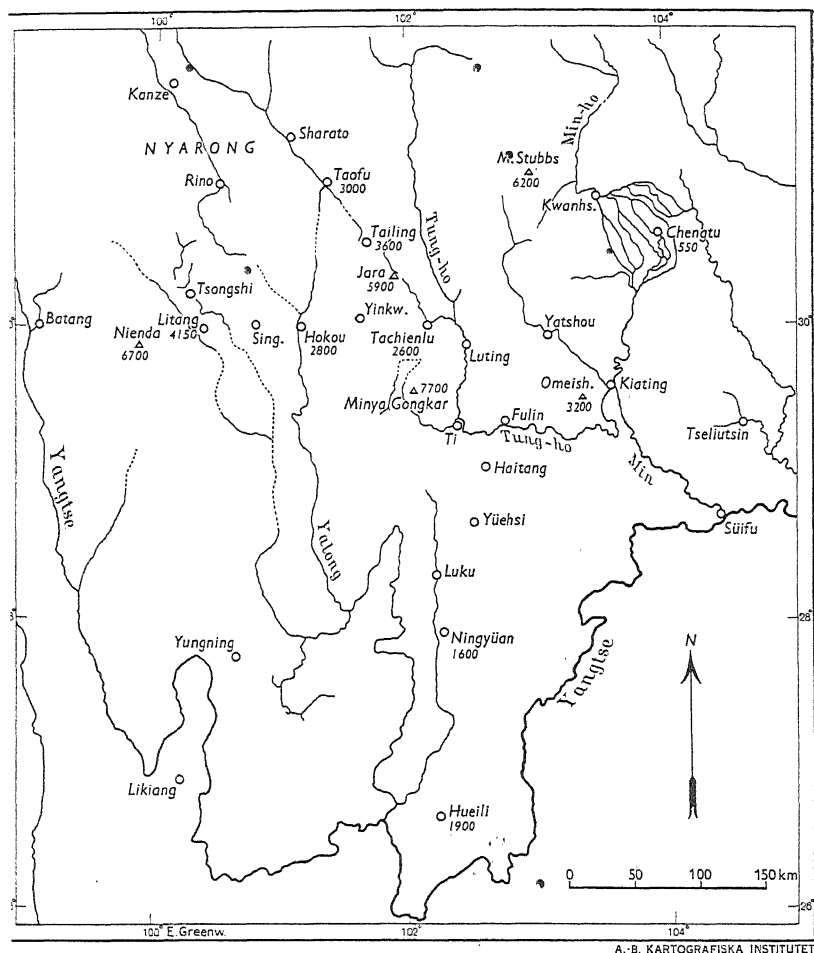


Fig. 1. Map of the area in Tibet where the barley was collected (after Heim, but with certain changes).

The barley which is cultivated in this region is naked, and it is interesting to note that Smith didn't find any hulled barley within the area visited. The hulled kernels which appeared in our sample, therefore, no doubt come from a plant which occurs as a weed among the cultivated

cereals. This conclusion is supported by the observations made at Ultuna, that the species when planted showed more hardness than other species of the material, being also smaller and more slender than those species.

My work has included studies of the plants during cultivation in jars or on plots at Ultuna, as well as taxonomic work and classification of the plants reared in this way. In 1935 the plants were cultivated in jars; in 1936 and 1937 on plots. In the autumn of 1936, the material was planted on plots in order to check wintering ability.

For purposes of comparison, the maximum and minimum summer ($1/5$ to $30/9$) and winter ($1/10$ to $30/4$) temperatures for these three years at Ultuna are given below.

	Summer			Winter
	1935	1936	1937	1936—37
Minimum temperature ($^{\circ}\text{C}$) . .	- 3.5	- 5.8	- 0.8	-19.1
Maximum " ($^{\circ}\text{C}$) . .	+ 32.0	+ 31.4	+ 29.2	+ 20.0
Precipitation $20/5$ — $20/6$ in mm .	44.9	31.5	34.4	—

It was not possible to make a comparison of the precipitation, but it may be pointed out that intense drought in the early summer, which is characteristic for Ultuna, also occurs in the native region of the species (according to HEIM).

The material was watched closely during the vegetation period, records being kept with regard to taxonomic and biological properties. Swedish varieties were placed on the same plot and under identical conditions to serve as checks. Besides, the vegetative development was watched on plants grown in cool glass-house during the past autumn, and comparisons were made with plants of *Hordeum spontaneum* C. Koch. Characters of spikes and kernels were chiefly studied in ripe material, which was harvested and preserved so that each spike could be examined separately. These spikes were subjected to a thorough investigation as to the length, width and thickness of the spike; and the length, width and thickness of the kernels; the length of the lemma, awn, rhachilla, internodes,

etc. Determinations were made of the arrangement of the spikelet groups and of the situation of each spikelet, as well as of the density of the spikes. Some distinctive features of spike, culm and leaves were registered by means of drawings and photos, and furthermore, determinations were made of the weight of kernels and spikes. A more detailed account of the methods used for the various kinds of work done here will be given in connection with the summary of this results obtained. The species was subjected to a cytological examination, and a particular character which was interesting from an anatomical point of view was studied. The nomenclature used by WIGGANS (1921) has been applied.

The development of the plants on plots and in jars.

The material was received so late in the spring of 1935 that it could not be planted until the 3rd of June. The kernels were planted in Mitscherlich jars, the hulled ones under no. 76 and the »remainder» material under no. 92. In both cases the sprouting took place on the 14th of June and spikes began to emerge on August 8th. No. 76 was harvested on Sept. 18th and no. 92 on Sept. 3. The crop of no. 76 consisted of 35 kernels whereas no. 92 yielded 271 kernels. Owing to the delayed planting, the observations made that year of the various stages of development cannot be used in making a comparison with the time-development of the Swedish cultivated forms. However, the findings of 1935 showed that the two plants were much alike except with regards to the time of maturity. On the 7th of May 1936 30 kernels of no. 76 (the crop of 1935) were spaced (10×10 cm.) under no. 30 and 241 kernels of no. 92 (the crop of 1935) under no. 31. Both lots (number 30 and 31) sprouted between May 23 and 28. It was, however, very uneven owing to the fact that it had not been possible to grade the crop of the previous year; consequently the kernels differed in degree of development. In some plants the emergence of the spike began on the 10th

of July and by the 14th most plants had developed spikes. Ripening and harvesting extended over a long period of time. The earliest plants were harvested on August 11, and the rest on the 19th and 26th of the same month. During the summer of 1936 it could be observed that the differences in the appearance of the spikes as well as the ripening were due to the uneven sprouting. Nevertheless, the harvest was divided according to the time of maturity into several series for a check in 1937 of the uniformity in this respect. In the spring of 1937 the following lots no. 131 ($30-^{11}/_8-36$), 132 ($30-^{19}/_8-36$), 133 ($30-^{26}/_8-36$), 134 ($31-^{19}/_8-36$) and 135 ($31-^{26}/_8-36$) were spaced (10×10 cm) and no. 833 ($30-^{11}/_8-36$), 834 ($31-^{19}/_8-36$) and 835 ($31-^{28}/_6-36$) were sown in drills (15 cm between the drills). In the year 1937 the plants were exposed to an unexpected hardship, which enabled us to study a feature which had not been observed previously; i. e., resistance to early summer drought. During the first weeks after the sowing, a very intense drought set in, lowering the vegetative power of the young plants. The drought lasted for a very long time, and the plants were furthermore violently attacked by the barley flea-beetle (*Phyllotreta vittula* Redt). Under this hardship it appeared that while the plants in other species of the material suffered greatly, there was in all lots of this species a comparatively large proportion of well developed plants. Even from a distance these lots could be distinguished from the rest by their superior development. As mentioned above, the native region of the species is characterized by intense early summer drought, which of course accounts for its high drought resistance. The development of the plants was, however, somewhat retarded and not until the 1st of June did it become normal for nos. 833—835, and the 10th of June for nos. 131—135. Development of spikes was recorded on July 20, and the harvest took place on August 25. As was assumed for 1936, the irregular maturity in that year was due to the difference in sprouting and early development. In 1937 all the different numbers were simultaneous.

That amount of the 1935 harvest which had not been sown in the spring of 1936 was instead sown in the autumn and produced well developed plants, all of which, however, perished during the winter.

In this connection I should like to add a few words on how the parts of the articulated spike are scattered from the plants during the autumn. While still unripe the rhachis is apparently brittle, even though the spike does not break due to wind, rain, etc. However, in this stage it can break very easily if handled. In the fully ripened stage, a wind of moderate strength is sufficient to cause the nodes of the rhachis to separate from one another. If such a fully ripened plant is exposed to the influence of the wind, one can find internodes with spikelets spread around to a distance of about 1 meter from the plant. If the ground is damp the spikelets assume a perpendicular position with the node buried in the ground and with awns and kernels upright.

The material has not been exposed to any serious attacks of disease during these years. In 1936 there was a slight attack of yellow-rust (*Puccinia glumarum* Erikss. & Henn.). The plants showed evidence of only a very minor attack of this disease.

The experience obtained during the cultivation of the new species at Ultuna during these years show that it is a spring barley, which, under the climatic conditions of Ultuna has a total period of development of 100—110 days. For the emergence of the spike, it takes 75—80 days from the planting and 60—65 days from the sprouting. Swedish six-rowed barley has a somewhat shorter period of development. Thus, Dore and Stella barley have needed, under the same climatic conditions, a total period of development of 95—100 days. It took about 60 days from the planting and about 45 days from the sprouting for the spike to emerge. If one counts from the sprouting to the ripening it takes these types of Swedish barley 80—85 days.

It can thus be seen that the period of development for the

species here under consideration is longer than that for these Swedish cultivated forms, and it appears that this longer development period is primarily dependent upon the fact that the species needs a longer time for development before the emergence of the spike than these Swedish forms.

Vegetative parts.

The features which could be observed concerning the vegetative parts are not in the majority of cases of such a nature that they could be used in the classification or determination of the species as they are in too great a measure dependent upon the environment. These characteristics will therefore be used here primarily for purposes of description.

Habit of growth.

The blade which first appears grows erect, turned sharply to the right, smooth and pointed. The tip is only very slightly boat-shaped and most often not lobed. The succeeding leaves (second—fourth) grow, at the start, upright, and the plants therefore have at this stage an erect habit of growth. After further growth the leaves become slightly nodding and the manner of growth thus more spreading. This habit of growth is retained during the continued development (fig. 2). The number of basal leaves which develop is relatively small, and quite soon the tillers appear. Thus, the habit of growth of the species is that of typical spring barley. The plants which developed during the autumn planting, 1936, also has this manner of growth and they showed, too, that they could not survive the winter.

The tillering power and height of plant.

The tillering power is rather low. The plants have usually developed 5—6 culms with ripe spikes under the above-mentioned conditions. The culms are quite short and the height of the plants 50—60 cm; i. e., it is a species of rather short

growth. The number of nodes and culm leaves on every culm is 5—6. In no case have more than six nodes and culm leaves been met with, and four only in exceptional cases. The culms are rough (the lower internodes ca. 3 mm in diameter) and with furrows and grooves. They are smooth, which is



Fig. 2. Habit of growth in development on plots, 35 days after sprouting.
Photo, Ewert Åberg,

also true of the nodes. The culm and culm leaves are covered with a rather thick layer of wax.

Leaves and leaf sheaths.

In comparison to the leaves which follow, the first one is short and slender. Its length is 9—10 cm and the width is about 7 mm, while the following basal leaves are 25—30 cm long and 12—15 mm wide. In length and width the culm leaves are smaller than the basal leaves. They are usually 12—20 cm long and 10—12 mm wide. The shape of the leaf is wide, lanceolate (does not differ from other broad-leaved

Hordeum species), the colour of the leaf green to dark green. The leaves are smooth and quite prominently nerved.

In the early stages the leaf sheaths are uncoloured, but quite soon they assume (about the time the third or fourth leaf appears) a light purple colour. It appears first as longitudinal purple streaks on the sheaths but goes over later to a more uniformly distributed purple colour, which can be quite pronounced, especially on the lowest leaf sheath. It is less apparent on the higher situated leaf sheaths. The purple colour generally does not go beyond the leaf sheaths but in certain cases has been observed as streaks on the leaf auricles. The long, prolonged leaf auricles as well as the ligules have the normal appearance of those of the cultivated forms. The leaf sheaths and auricles are smooth.

Speed of growth.

Comparisons of this species and *Hordeum spontaneum* in cool glasshouse during the autumn 1937 showed no difference in the speed of growth of the two species.

Characters of spike and kernel.

Spike.

The characters of the spike during its development to maturity were studied during the cultivation on plots. In order to determine the characters of the spike and kernel of the ripe spike, there were segregated out at harvest those spikes which were not deformed or for any other reason not usable. There is a picture of normally developed spikes in fig. 3. Only 6 spikes could be used out of the 1936 harvest; on these was determined the length of the spike, length of the awn, number of spikelets, the width of the spike and its thickness. In 1937 there were 40 ripened spikes which could be used for measurement, etc. They were numbered from 1—40, with the numbering so arranged that the spikes received a number in the order in which they were harvested, which meant that

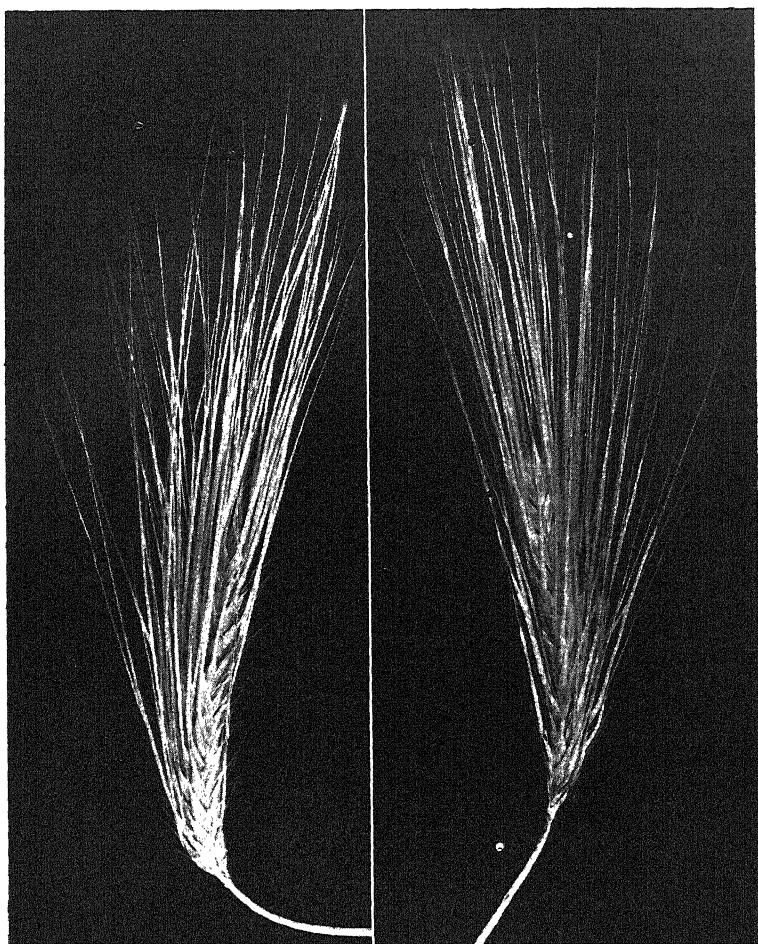


Fig. 3. Normally developed spike. — $\times 3/5$. — Photo, C. G. Alm.

the forty spikes come from varying weaker and stronger plants. From each plant only one or two spikes could, as a rule, be used. The following described characters have been studied in these forty spikes, thirty being used for measurements and ten for determination of other characters. The average has

been calculated from the measurements taken, and has been given for figures taken from exact measurements, as, e. g., length and breadth of the internodes of the rhachis, length of the kernels, total length of the outer glumes. For measurements of very small distances, in which exact measuring points could not be put in without making the subjective opinion decisive for the measurement, the exact average was not given, but rather the limits within which most of the figures fall. The limits have been so chosen, however, that only individual measurement figures fall outside of them. This method has been used for the determination of the width and thickness of the kernel, the length of the outer glumes and the rachilla, etc.

General characters, flowering.

The last internode of the culm, which supports the spike, is about 10 cm long and the spike is well separated from the top leaf because of the slight bending of the culm. The spike is slightly inclined or has, perhaps, as much as a 45° angle. Fig. 4 shows that the cross-section of the spike is square and that the side rows alternate with one another. Within every spikelet group the spikelets of both the middle and side rows are unstemmed. During the early period of development the colour of the palea and lemma, as well as the spike, is light green. The nerves and the upper part of the lemma have a darker green colour. When the kernels are full grown the lemma assumes a light purple colour, which is retained during the earlier stages of ripening, but later disappears so that when the fully ripened stage is reached, the spike has assumed a straw-yellow colour. However, this yellowish colour is not uniform as far as the lemma is concerned (see below).

The flowering occurs very early, while the spike is still in the leaf sheath, and when it leaves this during emergence, the development of the kernels has already begun. It seems, therefore, that the species should belong to the group which

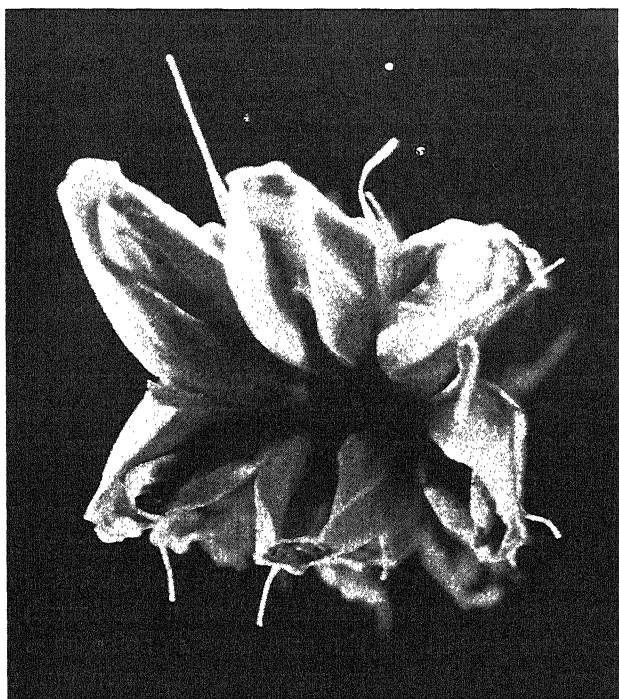


Fig. 4. Position of the kernel rows in relation to one another (from above).
— $\times 6$. Photo, C. G. Alm.

BECKER-DILLINGEN (1927) called *Group A*, and which is distinguished by closed flowering.

Fertility.

As early as 1753, LINNAEUS advanced fertility as one of the most important taxonomic characters, and it has been given a similar importance by later investigators. This is because it is an hereditary character with stability under different climatic conditions and is easy to determine. In the present case, the fertility is so much more interesting since hitherto described wild species with brittle spike (*Hordeum spontaneum* and varieties of this) have only the spikelets of the middle

rows completely fertile. In all the spikelets of this species, in both the middle and side rows, there are both male and female sexual organs. Fully normal kernels are developed also in all the rows of spikelets which shows that fertility in the side rows is not less than in the middle rows.

Length and density of spike.

The length and density has been determined on spikes from 1936 and 1937 crops. In these measurements, the distance from the base of the lowest spikelet to the top of the highest spikelet has been determined (= length of spike). For comparisons to the length of the spike, measurements have been made of the distance from the top of the highest spikelet to the point where the largest number of awns terminate (= length of awn).

The figures obtained in these measurements do not give, of course, the length of the awn (this will be treated in connection with analysis of the lemma and palea), but are only meant to explain the relationship between the length of the spike and the length of the awn for the spike as a whole. As is shown by Table I, the average numbers in mm for the length of the spike is 70 ± 7.74 (1936) and 92 ± 2.54 (1937), and for the length of the awn 62 ± 4.16 and 72 ± 2.21 , respectively. The figures for most of the spikes lie close to this average and only a few vary more widely from the average. The awn does not reach the same length as the spike. As can be seen, the averages are relatively small for 1937, but somewhat larger for 1936. This was to be expected because of the small number of spikes examined that year.

For the determination of density, Voss (1885) has used the so-called »overlapping test»; that is, he has determined to what extent a kernel in the spike overlaps the kernel lying closest above, and on the basis of this has determined density. The measurement of the entire length of the rhachis and the determination of the number of spikelet groups has been used by v. NEERGAARD (1887), who has proceeded from the figures

Table 1.

Length, width, and thickness of spike, and number of spikelet groups per spike from the 1936 and 1937 crops.

Spike no.	Spike length	Awn length	Number of spikelets	Spike width (mm)			Spike thickness (mm)		
	mm	mm		lower	middle	upper	lower	middle	upper
1936									
1	58	50	15	10	10	9	9	8	7
2	47	80	14	9	10	10	8	7	7
3	70	60	17	10	10	8	8	7	6
4	94	60	24	9	10	9	8	6	6
5	65	60	16	11	10	10	9	8	7
6	88	60	22	9	10	9	9	9	8
Average	70 ± 7.74	62 ± 4.16		9.7 ± 0.34	10 ± 0.00	9.2 ± 0.31	8.5 ± 0.22	7.5 ± 0.14	6.9 ± 0.31
1937									
1	107	70	28	7	10	10	6	7	6
2	67	85	19	7	8	7	5	8	6
3	115	75	27	9	12	11	9	9	7
4	72	90	18	8	10	8	7	8	7
5	107	90	24	10	12	10	8	9	8
6	100	65	27	10	11	10	9	8	8
7	95	90	22	10	11	10	8	9	9
8	89	70	24	8	12	9	6	6	6
9	100	60	24	6	11	11	6	7	5
10	65	85	20	9	12	9	8	9	6
11	107	60	25	8	9	7	7	8	5
12	68	90	17	6	10	10	6	7	6
13	85	70	21	8	10	10	8	8	7
14	101	60	25	10	12	11	9	9	7
15	93	80	24	8	10	9	7	8	6
16	110	55	26	9	10	10	9	8	6
17	103	55	26	9	11	10	8	9	8

(Cont.)

Spike no.	Spike length	Awn length	Num- ber of spike- lets	Spike width (mm)			Spike thickness (mm)		
	mm	mm		lower	middle	upper	lower	middle	upper
18	110	80	27	9	11	12	8	9	8
19	100	60	26	9	12	11	9	8	8
20	117	60	27	10	12	11	8	8	7
21	92	75	24	8	10	9	8	8	6
22	94	80	23	8	9	10	7	7	7
23	88	60	23	7	9	9	6	5	5
24	79	65	23	8	10	8	7	6	5
25	83	80	23	8	10	10	7	7	6
26	82	60	21	6	11	9	6	6	6
27	98	50	28	8	10	8	7	7	6
28	65	50	19	9	11	9	6	9	7
29	80	50	19	7	8	8	7	7	7
30	81	65	22	9	10	9	7	6	5
31	73	90	22	6	9	9	6	6	5
32	104	80	26	10	10	9	8	8	8
33	103	60	26	10	12	12	8	8	8
34	83	85	23	8	11	9	8	8	6
35	72	85	23	6	11	8	6	8	7
36	101	55	26	10	11	11	8	8	6
37	120	75	27	7	10	8	7	7	6
38	68	90	17	8	9	8	6	7	6
39	117	70	29	11	12	10	8	9	8
40	78	95	25	8	11	9	8	9	7
Average	92 ± 2.54	72 ± 2.21		8.3 ± 0.21	10.5 ± 0.18	9.5 ± 0.20	7.3 ± 0.17	7.7 ± 0.17	6.6 ± 0.17

obtained in this way and from them calculated the number of spikelet groups in 100 mm, which figures were used as a measure for density of the spike. None of these methods, however, is completely satisfactory. ATTERBERG (1899) has

altered v. NEERGAARD's method, so that instead of determining the number of spikelet groups in 100 mm, he calculates the average length of the internodes of the rhachis. v. UBISCH has made use of different methods. She has determined the length of the internodes of the rhachis, partly in the middle one-third of the spike (1916). Another method adopted by her (1919) was to measure the distance from the base of the second to the top of the eleventh internode (10 internodes). v. UBISCH worked with improved material, which perhaps explains why, in the latter case, she chose a point so near the base of the rhachis from which to measure. In the treatment of the present material, measurements have been made of all the internodes of the rhachis. (In these and following measurements, compass and scales have been used. Only in coarser measurements; e. g., of the length of the awns, has it been possible to make direct measurements). It has been shown from the results obtained that the figures for the internodes of the five lower and the five upper spikelet groups are very unequal and variable, while from the part of the spike lying between, the figures are very uniform. In table 2 are given these averages and the averages for 10 internodes, which have been calculated from the measurement of the length of the spike from, and including, the sixth, to, and including, the the fifteenth spikelet groups' internode. Even the averages calculated on the basis of all the internodes of the rhachis has been included. It can be seen from the table that the most uniform figures were obtained from the middle portion of the spike and from 10 internodes (spikelet groups 6—15). The results from both these measurements agree very well with one another, which is easy to understand as the measurements in both cases were done on a very similar part of the spike.

The two methods differ from one another in that the former demands considerably more work than the latter. The number of spikelet groups is, namely, by the first method 15—20, and in the latter, 10. But as the result does not suffer from the

Table 2.

Length of the internodes of the rhachis. (Average from spikes no. 1-30 of the 1937 crop).

Spike no.	Lower. Spike-let groups 1-5 (calcul. from below)	Middle. Spike minus the basal 5 and the apical 5 internodes	Upper. Spike-let groups 1-5 (calcul. from above)	Spikelet groups 6-15 (from below)	Entire spike
1	3.5	3.7	3.2	3.9	3.6
2	2.6	4.0	4.0	4.0	3.7
3	3.1	4.0	4.5	4.1	3.9
4	3.0	4.1	4.3	4.1	3.9
5	3.4	4.2	3.7	4.2	4.0
6	3.3	4.1	3.8	4.1	3.9
7	3.4	4.3	4.1	4.2	4.1
8	2.4	3.9	4.2	3.8	3.8
9	2.7	3.9	3.4	3.8	3.6
10	2.4	3.7	3.5	3.7	3.4
11	3.1	4.2	4.3	4.1	4.0
12	3.0	4.3	4.8	4.3	4.1
13	3.4	4.2	4.5	4.0	4.1
14	3.3	4.5	3.8	4.6	4.1
15	3.1	4.3	4.3	4.4	4.1
16	3.3	4.6	3.9	4.7	4.3
17	2.8	4.2	3.8	4.2	3.9
18	3.5	4.7	3.5	4.7	4.3
19	2.5	3.9	3.4	3.7	3.6
20	3.4	4.7	4.2	4.7	4.4
21	2.8	4.3	4.1	4.2	4.0
22	2.6	3.9	3.9	3.9	3.7
23	2.6	3.9	3.7	3.8	3.7
24	2.6	4.0	3.4	4.0	3.6
25	2.3	3.3	3.3	3.2	3.1
26	2.4	3.9	3.7	3.9	3.7
27	2.7	4.0	3.5	4.0	3.7
28	2.5	3.6	3.9	3.6	3.4
29	2.7	4.0	4.1	4.0	3.7
30	3.2	4.0	3.9	4.0	3.8
Average	2.9	4.1	3.9	4.1	3.8

fact that only 10 internodes are used in the measurement, and as the most typical part of the spike is used, determination after this method is preferable. If compared with earlier methods (v. NEERGAARD, ATTERBERG l. c., v. UBISCH 1919) this one proves itself more dependable than the others. There has been placed together in Table 3 the averages (\pm mean error) for the length of the internodes of the rhachis of spikes nos. 1—10, obtained by this method, by the v. UBISCH method, and from the whole spike. The table shows the greater certainty of the method used here.

Table 3.

Comparison of different methods for determining the length of the internodes of the rhachis.

Length of the internodes in mm (average \pm mean error)			
Spike no.	Entire spike	v. Ubisch method	Method used here
1	3.6 ± 0.076	3.8 ± 0.155	3.9 ± 0.066
2	3.7 ± 0.171	4.0 ± 0.279	3.4 ± 0.032
3	4.1 ± 0.114	3.6 ± 0.205	4.1 ± 0.070
4	3.9 ± 0.192	3.7 ± 0.133	4.1 ± 0.041
5	4.0 ± 0.094	3.8 ± 0.141	4.2 ± 0.035
6	3.9 ± 0.106	3.7 ± 0.191	4.1 ± 0.101
7	4.1 ± 0.100	3.9 ± 0.184	4.2 ± 0.046
8	3.8 ± 0.220	3.1 ± 0.153	3.8 ± 0.180
9	3.6 ± 0.255	3.5 ± 0.128	3.8 ± 0.105
10	3.7 ± 0.235	3.1 ± 0.141	3.4 ± 0.114

Width and thickness of the spike.

The method given by Voss (1855) has been used in the determination of the width of the spike; i. e., measurement of width from the point of the kernel in one side spikelet to the corresponding point of the kernel in the other side spikelet in the same spikelet group. The size of the lower part of

the spike has been taken in the second spikelet group from below, middle size in the mid-section of the spike, and the upper size in the second spikelet group from above. As appears from the figures in Table 1, the spike is slenderest in its lower position, which is to be accounted for by the poorly developed kernels, widest in the middle, and again narrows at the top. The averages in mm calculated from below are, for 1936: 9.7 ± 0.34 , 10.0 ± 0.00 and 9.2 ± 0.31 , and for 1937: 8.3 ± 0.21 , 10.5 ± 0.18 and 9.5 ± 0.20 .

The thickness of the spike has been determined by measuring the distance from the tip of a middle kernel in a spikelet group to the mid-section of the middle kernel in the spikelet group lying immediately above. Lower, middle, and upper measurements have been taken in the same place as the width of the spike (the lower from the tip of the second spikelet group, from below, to the middle of the third; the upper from the tip of the third to the middle of the second, from above; and the middle in the mid-section of the spike). The spike is approximately equally thick in the middle and lower parts and narrows towards the top. The averages in mm (Table 1) are, from below, for 1936: 8.5 ± 0.22 , 7.5 ± 0.14 and 6.9 ± 0.31 , and for 1937: 7.3 ± 0.17 , 7.7 ± 0.17 and 6.6 ± 0.17 . The high figures obtained in 1936 for the thickness of the spike in the lower portion can no doubt be explained by the fact that the material in this year was too little for a representative determination. This appears when making comparisons with the material in 1937. It can be seen from the figures in Table 1 that the spikes are slender and quite narrow, about 10 mm, and even the figures for thickness are low. The length of the spike reaches a size about 10 times the width.

Rhachis.

The length and the determination of the internodes of the rhachis was dealt with in connection with the density of the spike. The internodes are relatively long (ca. 4.0 mm) and the spike as a consequence, slender. In connection with the

other characters of the rhachis, something should be mentioned also of the shape of the different internodes, their width, and appearance in general. The shape is apparent from fig. 5; the internodes are, it appears, somewhat more slender in the lower than the upper ends (point of attachment of the spikelets).

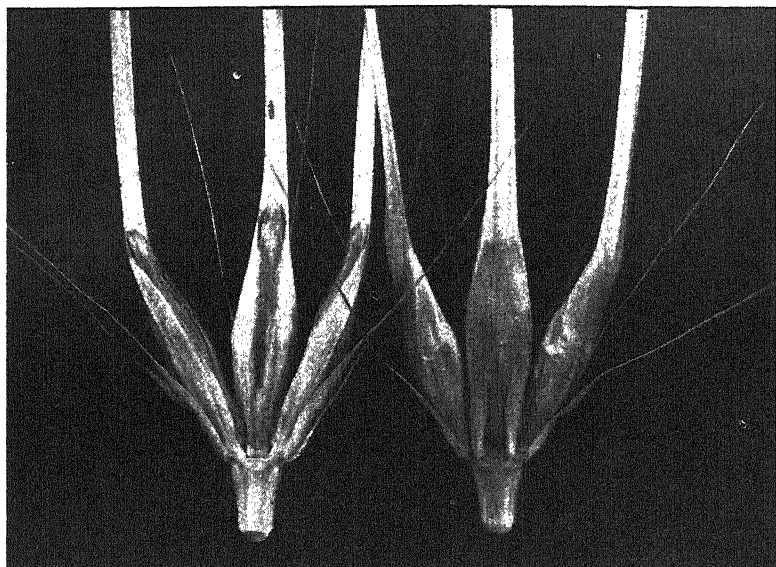


Fig. 5. Spikelet groups as they separate from one another at the separation of the rhachis. Spikelets lie fast to the internodes of the rhachis. — $\times 3$.
— Photo, C. G. Alm.

According to the measurements made (in the middle part of the rhachis) the width at the base of internode is 1.7—2.0 mm, and in the top of the internode 2.5—3.0 mm. The lower measurement was taken at the fracture point and the upper just below the spikelet's point of attachment. In the lower part of the rhachis, as indicated by the table, the internodes are in most cases of more uniform width (1.8—2.2 mm, and 2.2—2.9 mm, respectively) than in the middle part, and in the upper part they are more slender (1.2—1.7 mm and 1.7—2.4 mm, respectively). The rhachis has consequently a con-

Table 4.

Width of the internodes of the rhachis, in mm.

Spike no.	Base of internode			Top of internode		
	lower ¹	middle	upper	lower	middle	upper
1	2.0	1.7	1.2	2.9	2.5	1.8
2	1.7	1.7	1.2	2.0	2.3	1.7
3	2.3	1.9	1.4	2.8	2.8	2.3
4	1.9	2.0	1.8	2.9	3.0	2.8
5	2.1	1.9	1.6	2.9	3.1	2.0
6	2.2	1.8	1.3	2.9	2.8	1.7
7	2.0	2.0	1.8	3.0	3.1	2.9
8	2.0	1.7	1.3	2.2	2.6	1.8
9	1.8	1.8	1.3	2.4	2.5	2.0
10	1.8	1.8	1.3	2.5	2.6	2.1
11	1.9	1.9	1.3	2.3	2.7	2.0
12	1.9	1.9	1.2	2.4	2.5	1.9
13	2.0	1.9	1.6	2.4	2.6	2.0
14	2.0	2.0	1.9	3.1	3.0	2.5
15	2.0	1.8	1.2	2.6	2.8	2.1
16	2.2	2.1	1.6	2.7	3.6	2.9
17	2.3	2.0	1.8	2.7	2.7	2.3
18	2.2	2.0	1.7	3.2	2.9	2.1
19	2.4	1.9	1.7	2.6	2.8	2.2
20	2.0	1.9	2.5	2.7	2.8	2.4
21	1.9	1.7	1.5	2.3	2.4	2.2
22	1.9	1.9	1.7	2.3	2.5	2.5
23	1.8	1.6	1.2	2.2	2.3	1.7
24	1.8	1.7	1.2	2.2	2.4	1.5
25	2.0	1.9	1.4	2.5	2.8	2.2
26	1.8	1.9	1.5	2.1	2.5	2.2
27	1.9	1.8	1.2	2.7	2.4	1.8
28	1.6	1.8	1.3	2.0	2.3	2.0
29	1.9	1.9	1.6	2.6	2.6	2.3
30	1.9	1.6	1.2	2.3	2.3	1.8
Average	2.0	1.9	1.5	2.5	2.7	2.1

¹ As to the significance of these denominations, see Table 2.

struction which narrows from below towards the top. The internodes are thin and only insignificantly bent (fig. 6). At the lower end they are elliptically shaped at the transition to the internode lying closest below. This ellipse can be seen from the dorsal side (fig. 6 a) and the entire fracture point is apparent on the side facing the spikelet group. Directly be-

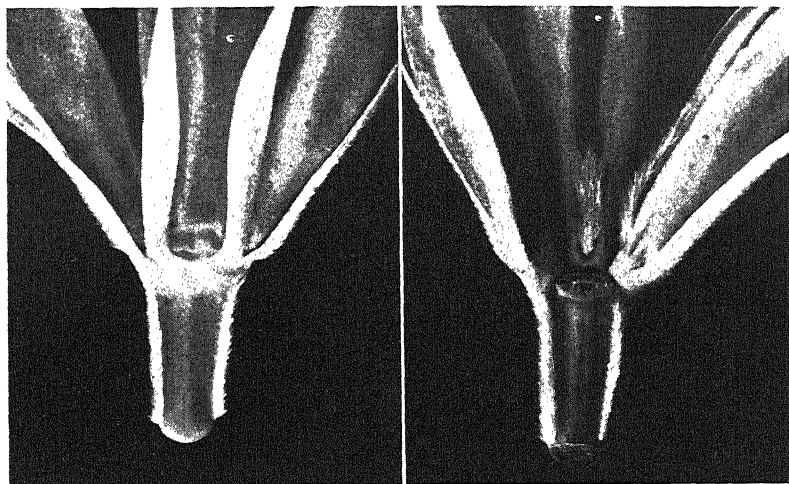


Fig. 6. The internodes of the rachis and the point of attachment of the spikelet groups. a) from dorsal side; b) from ventral side. Fracture points with vascular veins in b. — $\times 5$. — Photo, C. G. Alm.

low the point of attachment of the spikelet appears the corresponding fracture point in the upper part of the internode. The ring of vascular veins is apparent on both fracture points (fig. 6 b). To determine how the line of division which divides two internodes from one another at the separation of the rachis runs, a rachis was chosen which had not entirely separated, and a longitudinal cut was made through the point of fracture of two internodes. Microscopic observations showed that this line runs as a straight line, independent of the cells (fig. 7). This feature v. UBISCH (1919) has given as

characteristic for the fracture in the rhachis in wild types of barley.

The edges of the internodes are very hairy and therefore silvery-coloured (fig. 6), but this hairiness contrasts very definitely with the other parts, which are smooth and yellowish.

Along with fertility, the brittleness of the rhachis is the most interesting character of the species. The brittleness of

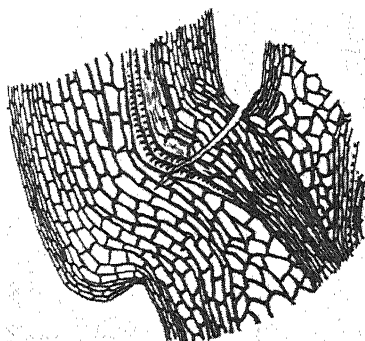


Fig. 7. Course of the line which separates two internodes from one another at the separation of the rachis.

the rachis has been touched on in connection with the manner of spreading. It was then mentioned that the spike, in a ripened stage, falls apart if exposed to rain and wind. A further indication of this brittleness is that if the spikes are harvested before they break and are allowed to lie undisturbed, often they divide up themselves after some time into spikelet groups. Only the two or three lowest internodes do not become loosened from one another as easily as the others, and for this reason the spike usually separates so that one gets the lowest part of the rachis as a whole. Here I would like to point out that the brittleness corresponds very closely to that of *Hordeum spontaneum* (according to Körnicke's description, 1882).

The angles between the rhachis and the spikelet groups, as well as between the spikelets.

The angle between the rhachis and the spikelet groups has a direct connection with the density of the spike; the angle increases with the density of the spike, and decreases with increased length of the internodes (WIGGANS, 1921). It has been determined here as a complement to the density. With most of the spikes it was about 20° , but in some cases has been only 15° (Table 8). The variation between the different spikes is very slight.

The spikelets in the spikelet groups are situated quite close to one another and the angle between them is also relatively small. The appearance of a spikelet group can be seen in fig. 5, which also shows the position of the spikelets in relation to one another and the angles between them. With most spikes the angle is $25-30^{\circ}$, and only in a few cases does it reach 35° . The uniformity in this respect can be seen in Table 8.

Thanks to these insignificant angles, the spike, despite its thinness, appears quite closed. The spikelet groups press themselves in close to the rhachis, and the spikelets grow near to one another, and this is one of the reasons for the square form of the spike as shown by fig. 4.

Outer glumes.

The outer glumes are slender and lanceolate, and are awned. The result of the measurements of the outer glumes without the awn appears in Table 8. The length is 6—7 mm, and the width ca. 1 mm. The awn is longer; the total length of the outer glumes of the examples studied was ca. 20 mm (Table 5). Concerning the total length of the outer glumes, the investigation showed that almost always the inner-lying glume of the side spikelet was shorter than the other outer glume. The same observation had been made in the summer of 1936. The figures obtained by the measurements showed the



Fig. 8. Outer glumes, outer side to left and inner side to right. — $\times 10$. — Photo, C. G. Alm.

same tendency, and as appears from the »differences» inserted in Table 5 the difference is statistically substantiated. On the dorsal side the outer glumes are very hairy, as is to be seen in fig. 6 and fig. 8. This hairiness is most pronounced at the base of the outer glumes and decreases towards the top. It is even pronounced in the middle of the dorsal side and decreases toward the edges. At the tip of the outer glumes the hair is replaced by barbs, which occur most thickly on the nerves and then continue on the awn. These barbs occur also on the edges of the outer glumes, most prominently on the upper part (fig. 8). The inside of the outer glume is beset with single hairs. The total length of the outer glumes (ca. 20 mm) is considerably more than that of the lemmas (ca. 10—12 mm).

Table 5.

Total length in mm of the outer glumes (average of entire spike).

Spike no.	a ₁ ¹	a ₂	b ₁	a ₂ b ₂	c ₁	c ₂
1	18.4	17.7	19.4	20.1	17.0	19.2
2	19.2	17.3	20.0	18.8	17.4	17.9
3	21.1	20.0	22.0	21.4	19.5	22.4
4	23.0	19.1	22.3	20.6	17.3	22.0
5	22.0	19.0	20.7	21.2	20.2	22.7
6	20.1	17.8	20.1	20.0	18.4	20.4
7	23.4	19.7	21.7	21.3	20.0	22.4
8	17.4	16.1	18.0	17.8	15.6	18.3
9	18.2	17.8	19.3	18.0	18.3	18.9
10	20.6	17.7	20.5	18.1	17.8	19.9
11	20.2	17.2	19.6	20.0	17.8	19.3
12	20.1	17.9	18.9	19.7	18.9	22.1
13	18.3	15.7	17.8	18.8	15.9	20.1
14	22.7	19.4	20.2	21.4	19.6	22.5
15	21.1	18.1	18.8	19.8	17.7	19.9
16	21.3	19.3	19.9	20.8	19.9	21.3
17	21.7	18.0	21.2	21.6	18.8	20.4
18	22.2	19.7	21.0	22.4	20.0	20.7
19	20.8	17.9	18.7	19.5	18.5	19.9
20	21.4	20.3	20.8	22.0	20.0	21.4
21	19.4	16.5	18.5	17.8	16.5	16.9
22	21.2	19.1	19.4	19.0	18.0	20.5
23	18.0	16.1	19.1	18.9	16.8	17.6
24	17.5	15.6	19.1	19.3	16.5	19.1
25	19.9	17.0	18.9	19.5	17.2	19.7
26	18.4	17.1	19.9	17.9	17.6	19.4
27	20.6	18.7	19.5	21.7	17.9	22.9
28	19.9	18.0	19.9	19.4	17.5	18.5
29	19.6	17.9	19.3	18.7	18.6	20.7
30	18.9	17.7	20.7	20.6	18.5	18.6
Average	20.2 ± 0.30	18.0 ± 0.23	19.8 ± 0.20	19.9 ± 0.25	18.1 ± 0.23	20.2 ± 0.30

Differences.

$$a_1 - a_2 = 2.2 \pm 0.38$$

$$a_1 - b_1 = 0.4 \pm 0.36$$

$$a_1 - b_2 = 0.3 \pm 0.39$$

$$a_1 - c_1 = 2.1 \pm 0.38$$

$$a_1 - c_2 = 0.0 \pm 0.42$$

$$c_2 - c_1 = 2.1 \pm 0.38$$

$$c_2 - b_2 = 0.3 \pm 0.39$$

$$c_2 - b_1 = 0.4 \pm 0.35$$

$$c_2 - a_2 = 2.2 \pm 0.38$$

$$c_2 - a_1 = 0.0 \pm 0.42$$

¹ a, b and c are spikelets figured from the left when the spikelet group is turned with the ventral side up; a₁, a₂, b₁, b₂, and c₁, c₂ are outer glumes, which correspond to a, b and c, and are figured in the same position.

In this respect the species is similar to *Hordeum spontaneum* (ASCHERSON-GRAEBNER, 1901).

Characters of the lemma.

The characters of the lemma are of great importance for the taxonomical study of the genus *Hordeum*, and certain of these characters have already been given by LINNÆUS (1753) as valuable. Later investigators (v. NEERGAARD, ATTERBERG l. c., BOLIN, 1893) have worked out valuable methods on the basis of the characters of the lemma. Some of these features become in the hulled barley even important characters of the kernel. Despite this, most of them will be treated in this section; only the colour of the lemma will be discussed together with the description of the kernels. The colour is seemingly dependent on the colour of the underlying caryopsis, apparently because the lemma is attached to the caryopsis. So it should be treated here along with the description of the kernels.

Relation of the lemma to the caryopsis.

The relation of the lemma and palea to the caryopsis; i. e., whether they have grown fast to it or not, LINNÆUS (1753) has given as an important feature and used as a character of variety. Later investigators have used it, sometimes in this way (KÖRNICKE, 1885; VOSS, 1885; HARLAN, 1918) and sometimes for determining of groups under sub-species (ATTERBERG, 1899). In the species described here both the lemma and palea are grown fast to the caryopsis at the ripened stage; the species thus belongs to the hulled barley group.

Lemma.

The lemma is, in the middle row, long and egg-shaped (9—12 mm long). This shape differs in the side rows only in that it is irregular, which is to be connected with the position of the side spikelets in the spikelet groups. The lemma encloses the kernel and covers the palea to the furrow on the ventral side of the kernel. The edges are beset with fine

hairs. In the lower part the lemma has the appearance of the erectum type (ATTERBERG, 1899; BOLIN, 1893). This is best seen in fig. 12. There are five nerves on the lemma, of which the three middle ones are well formed and appear well defined (fig. 12) while the two lateral ones are less obvious.

A valuable character is the appearance of barbs on the nerves of the lemma. This character, which was first observed

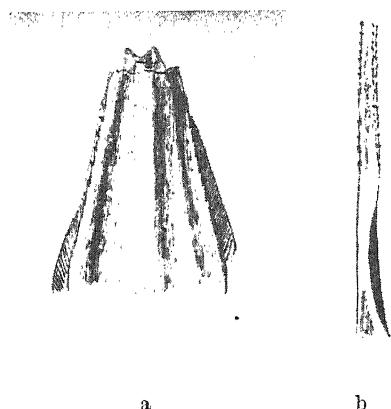


Fig. 9. Barbs on the second and fourth dorsal nerves, seen from the back (a) and on the awn at the transition point to the lemma, seen from side (b).

by v. NEERGAARD (1888) and has been used by other investigators (ATTERBERG, 1899; BOLIN, 1892) to a greater measure, is now universally used. In the investigation of the barbed feature of this species, it has been shown that on the second and fourth nerves very well developed barbs occur, on the first and fifth only a few single barbs, while on the third nerve (the middle nerve) barbs are completely lacking. On the second and fourth nerves they are usually situated on the upper end of the nerve, just before the transition to the awn, often dense, almost like saw teeth (fig. 9). It has been proved that the usual number of barbs is 7—9. In Table 6 we have the record of the number of barbs on a lemma in a spike.

Table 6.

Number of barbs on the nerves of a lemma in a spike.

Spikelet group no.	a ¹					b					c				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
5 ²	—	3	—	4	—	—	5	—	4	—	—	6	—	9	—
6	—	5	—	8	—	—	3	—	9	—	—	6	—	9	—
7	—	8	—	7	—	—	8	—	3	—	—	4	—	6	—
8	—	5	—	9	—	—	8	—	9	—	—	7	—	8	—
9	—	7	—	6	—	—	7	—	8	—	—	8	—	8	—
10	—	8	—	6	—	—	9	—	9	—	—	9	—	9	—
11	—	10	—	8	—	—	8	—	9	—	—	10	—	10	—
12	—	11	—	7	—	—	11	—	9	—	—	8	—	10	—
13	—	8	—	7	—	—	8	—	5	—	—	10	—	9	—
14	—	9	—	7	—	2	7	—	7	2	1	6	—	8	—
15	1	7	—	7	—	1	5	—	8	—	—	7	—	11	—
16	1	8	—	8	—	3	7	—	8	2	3	9	—	7	—
17	—	10	—	7	—	—	7	—	7	—	—	5	—	8	—
18	—	7	—	7	—	—	8	—	9	—	1	7	—	7	—
19	—	3	—	6	—	3	8	—	9	—	—	8	—	8	—
20	—	6	—	8	—	—	8	—	8	—	—	6	—	7	—
21	—	4	—	6	—	—	5	—	7	—	—	7	—	4	—
22	—	7	—	9	—	1	7	—	8	—	—	7	—	9	—

Palea.

The palea is about the same length as the lemma, and blunt on the upper end. It is two-nerved, and the part lying between the nerves is curled inwards. The nerves lack barbs and the palea is glabrous.

Awns.

The awns, which are a direct continuation of the lemma, are quite rough; at the lower portion near the transition to

¹ Concerning the denominations, see fig. 5.

² No developed kernels were found in the spikelet groups 1—4.

the lemma they are 2 mm wide and grow narrower towards the upper end. The form is the same as described for the cultivated barley of *Hordeum*. The inside is quite plain and smooth. The edges are richly beset with barbs, as shown by fig. 5. These barbs begin right at the junction of lemma and awn and occur thereafter equally distributed to the tip of the awn. The upper side has two shallow grooves and in the middle a longitudinal row of barbs. The barbs in this row do not begin at the junction with the lemma, but rather further up on the awn (1—1.5 cm from the lemma, fig. 9), and at the beginning only scattered barbs occur. However, they increase rapidly in number and occur evenly distributed to the tip of the awn. On the upper side, the parts which lie between the three rows of barbs are smooth. In the unripened stage these smooth parts are green while the raised edge in the middle (with the barbs) and the side edges are white. Longitudinal green streaks occur on the under side, corresponding to the green coloured parts on the upper side. In ripe condition the green parts assume a yellowish-brown colour tone and the white edges retain their colour, with a possible tendency to yellow.

The length of the awn was discussed in connection with the length of the spike, but then it was mentioned that the figures did not give the exact length of the awn. This was determined on every spikelet for the spikes examined, and the averages for every spike are given in Table 7.

As has been shown, the length of the awns of the spikelets was determined from the lower, middle and upper parts. The averages (in centimeters) from all the spikes are: from the middle rows, 11.8 ± 0.23 , and from the side rows 9.1 ± 0.21 and 9.1 ± 0.23 if only the figures from the middle section are included. At different times in the preceding material it has been pointed out that this part of the spike gives the most dependable results, and it seems to be the case even here. From the lower part of the spike, the corresponding figures will be, in centimeters, 9.7 ± 0.33 , 7.7 ± 0.36 and 7.3 ± 0.37 ,

Table 7.

Length of the awns in the different rows of kernels in different parts of the spike.

Spike no.	a			b			c		
	lower	middle	upper	lower	middle	upper	lower	middle	upper
1	4.7	7.8	4.1	9.7	10.9	6.3	5.8	7.9	4.6
2	5.5	9.3	9.3	8.0	12.0	10.6	5.7	9.1	8.8
3	10.1	10.7	7.3	12.4	12.4	8.6	10.0	11.0	8.2
4	4.5	7.1	8.5	6.6	12.0	11.6	4.0	8.8	8.3
5	10.3	11.1	7.2	11.4	12.9	8.5	11.1	9.6	7.2
6	8.8	8.9	5.9	8.9	11.2	7.2	9.0	8.7	6.0
7	10.5	9.7	7.5	12.4	14.1	10.1	10.8	10.9	8.0
8	9.2	8.7	7.7	10.8	11.0	9.1	8.8	9.5	8.3
9	4.3	7.6	4.5	6.3	10.3	7.5	4.5	7.6	4.5
10	7.0	9.3	8.4	9.8	12.7	10.5	6.8	9.3	8.7
11	8.3	9.6	6.1	8.7	11.3	8.0	7.9	9.1	6.6
12	9.2	11.0	10.2	11.4	14.3	12.4	6.5	11.3	9.4
13	8.2	9.3	6.5	9.3	11.9	9.6	7.3	9.6	8.3
14	8.4	10.2	4.7	13.3	12.4	6.2	9.3	9.7	5.4
15	10.1	10.8	7.9	11.6	14.4	10.6	7.4	11.0	7.9
16	9.7	10.0	4.5	11.1	10.4	5.8	9.3	8.8	5.2
17	8.5	9.3	5.1	11.3	9.8	5.7	9.0	8.9	5.3
18	9.4	10.1	5.8	11.8	12.6	7.8	11.2	10.6	6.3
19	8.8	8.5	5.0	6.9	10.6	6.9	8.1	8.2	5.5
20	9.1	9.3	5.8	10.1	11.9	7.4	8.4	9.4	6.1
21	9.8	10.3	7.7	11.4	13.7	10.3	6.9	9.6	8.0
22	7.1	10.2	8.7	9.1	12.9	10.5	6.5	10.2	7.7
23	4.4	6.9	5.0	7.3	9.8	7.6	5.3	7.0	5.3
24	7.0	7.2	4.8	7.1	10.7	7.8	4.0	7.0	4.8
25	8.0	9.9	8.4	10.1	11.7	9.1	8.4	9.8	8.1
26	5.7	7.6	5.7	8.2	11.1	9.3	5.4	8.7	7.0
27	4.8	7.7	4.2	8.5	10.6	5.6	4.7	7.9	4.9
28	6.2	8.9	8.9	9.9	12.2	11.4	7.8	8.2	9.1
29	6.0	6.9	5.9	9.2	10.8	8.9	5.4	7.7	6.5
30	7.6	9.1	5.6	9.7	11.6	8.0	6.6	8.9	5.5
Average	7.7 ± 0.36	9.1 ± 0.23	6.6 ± 0.31	9.7 ± 0.33	11.8 ± 0.23	8.6 ± 0.34	7.3 ± 0.37	9.1 ± 0.21	6.9 ± 0.28

and from the upper part 8.6 ± 0.34 , 6.6 ± 0.31 and 6.9 ± 0.28 . The awns on the middle rows are thus 2.0—2.5 cm longer than on the side rows, which agrees well with the earlier observations on the other species of *Hordeum* (KÖRNICKE, 1885). The awns are quite tough and do not break easily at maturity, but sit fast to the lemma.

Rhachilla and lodicule.

KÖRNICKE (1885) was the first to observe that the hairiness of the rhachilla can be different with different kinds of barley, and v. NEERGAARD (1888) first used this character for taxonomic studies of barley. It has since been used by ATTERBERG, BOLIN, HARLAN, WIGGANS and others, and is now recognized as a valuable taxonomic character.

In the present investigation the length of the rhachilla was determined by measurements. On the basis of these measure-

ments, there has been included in Table 8 the limits of length for most of the rhachillas. It shows that in most spikes the length of the rhachilla is 3.0—3.5 mm long, and only in a very few cases are there variations from this value. The rhachilla is endowed with long, stiff hairs, which can be seen in figs. 10 and 6 b. When normally developed, there is not



Fig. 10. Rhachilla and lodicule. Above to the left two normally developed rhachilla; to the right a mal-developed rhachilla, lower to the left the lodicule. — $\times 12$. — Photo, C. G. Alm.

much to say about the appearance of the rhachilla, but it should be noted that mal-development is quite common, and fig. 10 shows the form that it usually takes. In its upper part the rhachilla assumes the shape of a lemma, while the lower part continues to have the normal appearance of the rhachilla. No exact determination has been made of the number of cases in which this mal-development occurs, but it is not uncommon.

The lodicule is very hairy, as is shown even in fig. 10. It is flat and in general poorly developed.

Kernels.

Before going over to a description of the kernels, I would like to mention something about their distribution in the spike, and the relationship between the weight of the kernels and the weight of the spike.

Distribution of the kernels in the spike.

Simultaneous with the studies of the characters of the kernels, some observations were made on the distribution of the normally-developed kernels in the spike. The purpose of these observations was to find out whether a smaller percentage of kernels were developed in the side rows than in the middle row. As revealed in Table 9 no such tendency was found; rather, the distribution seems to be entirely independent of the kernel rows.

Weight of spike and kernel.

In cultivated forms of barley the weight of the kernels, expressed as percent of the total weight of the spike, is relatively large. As it would be of interest to compare the new species and a cultivated six-rowed barley in respect to this quality, all the spikes were weighed and the kernel weight for each spike was determined. For comparison, 30 spikes of Dore barley were weighed which had been grown on comparable parts of the same plot, and their kernel weight was

Table 8.

Length of rhachilla and outer glume (without awn), and the angles between the spikes, and between the spikelet groups and the rhachis.

Spike no.	Rhachilla	Angle: spikelet group and rhachis	Angle between spikelets	Outer glumes		
				lower	middle	upper
1	2.5—3.5	ca 20°	25—30°	6—7	6—7	6—7
2	2.5—3.5	ca 20°	25°	6—7	6—7	5—7
3	3.0—3.5	ca 20°	25—30°	6—7	6—7	6—7
4	2.0—3.0	15—20°	25—30°	6—7	6—7	6—7
5	3.0—3.5	15—20°	25—35°	5—7	6—7	6—7
6	3.0—3.5	15—20°	25—35°	6—7	6—8	6—8
7	3.0—3.5	15—20°	25—30°	6—7	6—7	6—7
8	3.0—3.5	15—20°	25—30°	5—6	5—6	5—6
9	2.0—2.5	15—20°	25—30°	5—6	5—6	5—6
10	3.0—3.5	15—20°	25—30°	5—7	5—7	5—7
11	3.0—3.5	ca 20°	25—30°	6—7	6—7	6—7
12	3.0—3.5	ca 20°	25—30°	5—7	5—7	5—7
13	3.0—3.5	ca 20°	25—30°	5—6	6—7	5—7
14	3.0—4.0	ca 20°	25—30°	6—7	6—8	6—7
15	3.0—3.5	15—20°	25—30°	5—6	5—6	5—6
16	3.0—3.5	15—20°	25—30°	6—7	6—7	6—7
17	3.0—3.5	15—20°	25—30°	6—7	6—7	5—7
18	3.0—3.5	15—20°	25—30°	6—7	6—7	6—7
19	3.0—3.3	15—20°	25—30°	6—7	6—7	6—7
20	2.5—3.0	ca 20°	25—35°	5—7	5—7	5—7
21	3.0—3.2	15—20°	25—30°	5—6	5—6	4—6
22	3.0—3.5	ca 20°	25—30°	5—6	5—7	5—6
23	2.5—3.0	15—20°	25—30°	4—6	4—6	4—6
24	2.0—3.0	15—20°	25—30°	4—5	5—6	4—5
25	3.0—3.3	15—20°	25—30°	5—6	5—7	5—7
26	2.5—3.0	ca 20°	25—30°	5—6	5—6	5—6
27	2.5—3.5	15—20°	25—30°	5—6	5—7	5—7
28	3.0—3.5	15—20°	25—30°	5—6	5—6	5—6
29	2.0—2.5	15—20°	25°	5—6	5—6	5—6
30	2.5—3.0	15—20°	25—30°	5—6	5—6	5—6

Table 9.

Empty "kernels" in different parts of the spike expressed as percent of the total number of kernels.

Spike no.	a			b			c		
	lower	middle	upper	lower	middle	upper	lower	middle	upper
1	—	5.0	25.0	20.0	—	20.0	40.0	—	50.0
2	50.0	—	20.0	75.0	10.0	—	50.0	10.0	20.0
3	—	—	—	20.0	16.7	60.0	—	16.7	20.0
4	20.0	12.5	—	20.0	—	—	40.0	37.5	20.0
5	—	—	75.0	75.0	47.1	100.0	—	—	75.0
6	—	—	—	—	22.2	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	8.3	—
8	—	25.0	25.0	33.3	12.5	50.0	33.3	12.5	75.0
9	100.0	20.0	—	40.0	26.7	40.0	40.0	—	—
10	33.3	—	—	33.3	—	—	33.3	—	—
11	50.0	40.0	40.0	25.0	53.3	20.0	25.0	13.3	20.0
12	50.0	—	—	40.0	11.1	20.0	40.0	11.1	—
13	—	—	50.0	25.0	25.0	50.0	50.0	16.7	75.0
14	—	—	20.0	—	12.5	60.0	—	—	40.0
15	—	14.3	—	—	—	—	25.0	—	—
16	—	11.8	75.0	40.0	23.6	100.0	20.0	17.7	75.0
17	—	—	25.0	50.0	47.1	25.0	—	14.3	25.0
18	25.0	14.3	40.0	25.0	23.6	40.0	25.0	—	40.0
19	25.0	—	25.0	25.0	11.8	50.0	50.0	5.9	50.0
20	20.0	12.5	25.0	40.0	6.3	25.0	20.0	—	25.0
21	25.0	—	20.0	—	—	—	50.0	—	40.0
22	25.0	14.3	—	—	7.2	—	50.0	14.3	—
23	25.0	—	25.0	50.0	—	—	50.0	7.1	25.0
24	—	6.7	100.0	—	13.4	75.0	—	13.4	75.0
25	25.0	6.3	—	25.0	—	—	50.0	12.5	25.0
26	40.0	18.2	25.0	40.0	9.1	—	60.0	18.2	25.0
27	20.0	—	50.0	20.0	10.5	50.0	—	5.3	100.0
28	100.0	45.5	—	50.0	54.5	25.0	50.0	54.5	25.0
29	—	11.1	40.0	—	22.2	20.0	—	11.1	20.0
30	25.0	—	50.0	25.0	53.8	25.0	25.0	—	25.0

Only lemma and palea were present as a rule. Caryopsis usually absent.

Table 10.

Weight of spike and kernel of the barley under description and of Dore barley.

Spike no.	Barley described here			Dore barley		
	Weight of spike g	Weight of kernels g	Kernel weight in % of spike weight	Weight of spike g	Weight of kernels g	Kernel weight in % of spike weight
1	2.28	1.62	70.8	1.40	1.32	94.3
2	1.85	1.01	74.8	1.90	1.70	89.5
3	4.90	2.93	59.8	2.85	2.12	90.2
4	1.70	0.93	54.7	1.60	1.43	89.4
5	2.90	2.01	69.3	2.45	2.12	86.5
6	3.59	2.62	73.0	1.79	1.55	86.6
7	3.30	2.39	72.4	2.27	2.00	88.1
8	1.64	1.20	72.9	1.80	1.54	85.6
9	1.90	1.04	54.5	1.98	1.72	86.9
10	2.64	1.85	70.1	2.68	2.37	88.4
11	1.45	1.18	81.0	2.66	2.29	86.1
12	1.40	1.16	82.4	1.75	1.55	88.6
13	1.70	1.36	79.7	1.97	1.82	92.4
14	3.95	3.27	82.8	1.88	1.64	87.2
15	2.45	1.92	78.4	1.33	0.98	73.7
16	2.20	1.82	82.5	1.91	1.70	89.0
17	2.90	2.31	79.5	2.11	1.85	87.7
18	2.74	2.11	77.0	1.40	1.19	85.0
19	2.85	2.39	83.9	2.39	2.06	86.2
20	2.95	2.36	79.8	2.54	1.93	76.0
21	2.85	1.72	60.2	2.13	1.67	78.4
22	2.40	1.92	79.8	1.91	1.81	94.8
23	1.40	1.09	77.9	1.65	1.39	84.2
24	1.55	1.21	78.1	1.88	1.69	89.9
25	2.15	1.74	80.9	1.75	1.28	73.1
26	1.30	1.01	77.3	1.66	1.32	79.5
27	2.90	2.36	81.4	2.01	1.74	86.6
28	1.05	0.85	80.5	1.37	1.15	83.9
29	1.50	1.17	78.0	1.98	1.83	92.4
30	1.70	1.36	77.9	1.50	1.25	83.3
Average	2.320	1.757	75.04	1.933	1.667	86.12

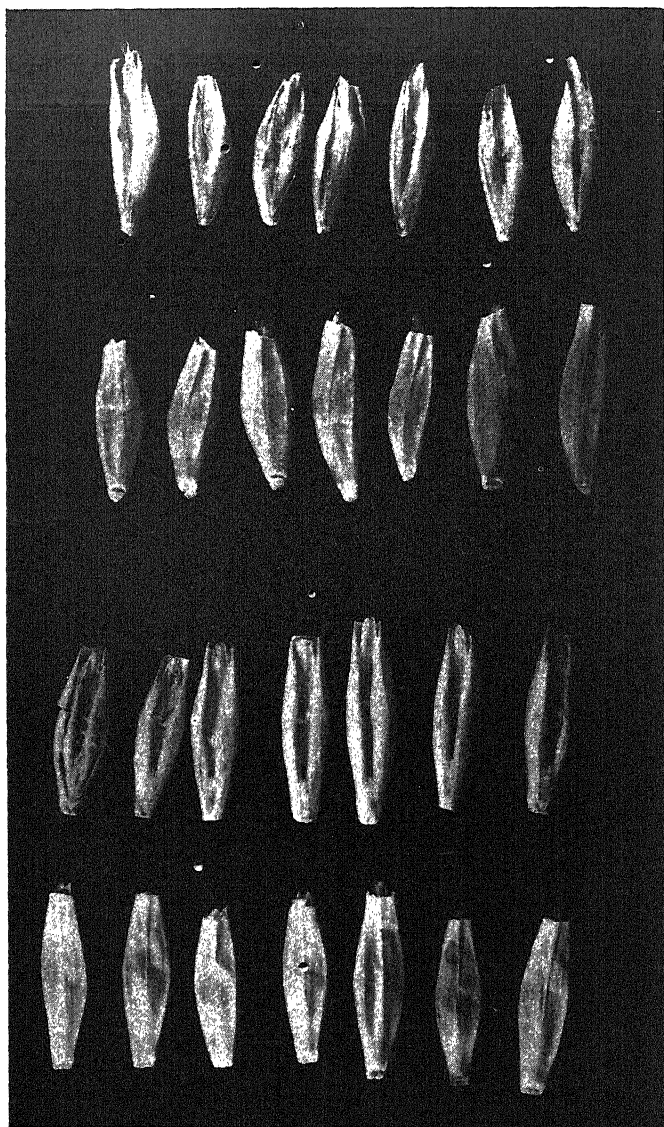


Fig. 11. Kernels from the side rows, ventral and dorsal side (the two upper rows) and from the middle rows, ventral and dorsal side (the two lower rows). — $\times 2.5$. — Photo, C. G. Alm.

determined. The result can be seen in Table 10, and as appears from the figures, the kernel weight of the Dore barley makes up 86 %, and this species only 75 % of the weight of the spike.

Shape and colour of the kernels.

The spike is six-rowed and the shape of the kernels is therefore not uniform because the kernels of the side rows lack

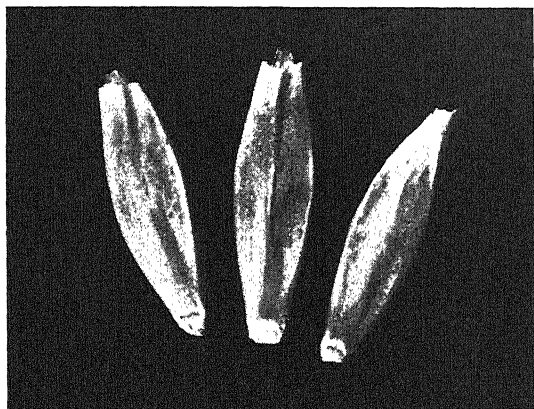


Fig. 12. Kernels from a spikelet group. — $\times 4$. — Photo, C. G. Alm.

the standard shape which characterizes the kernels of the middle rows. This can be seen partly in fig. 11, where the two upper rows are kernels from the side rows and the two lower from the middle rows; partly from fig. 12, which shows three kernels from a spikelet group. The kernels are slender. According to the measurements made on 30 spikes, the average figures for the length of the kernels (in mm) is, in the middle row, 11.7 ± 0.16 and in the side rows 10.8 ± 0.14 and 10.9 ± 0.13 , if only the figures from the middle part of the spike are calculated in (Table 11). The figures from the lower and upper part of the spike are variable; the opinion one gets in a study of them only verifies the accuracy of the above-given figures. In the lower and upper parts, the averages are

Table 11.

Length of kernels (mm) in different parts of the spike.

Spike no.	a			b			c		
	lower	middle	upper	lower	middle	upper	lower	middle	upper
1	9.8	9.9	8.0	10.1	10.7	8.2	9.8	9.8	8.0
2	8.0	10.4	10.1	9.3	11.6	11.2	7.8	10.8	10.3
3	11.2	11.7	9.3	13.0	12.5	8.7	11.2	12.0	10.3
4	10.1	10.6	10.8	11.2	11.9	11.6	10.0	10.9	10.6
5	10.8	10.8	7.3	12.0	11.2	7.2	11.3	10.7	7.4
6	11.1	10.8	9.0	11.9	11.5	9.8	10.8	11.0	9.3
7	12.0	12.1	11.3	12.6	13.2	11.8	11.6	12.3	11.0
8	10.7	10.7	9.1	11.3	11.5	10.0	10.5	10.4	9.4
9	8.8	10.6	9.6	10.0	11.6	10.0	8.8	10.5	7.6
10	8.2	10.6	9.8	10.2	10.8	10.3	8.7	10.2	9.8
11	10.0	10.7	9.0	10.5	11.7	9.9	9.6	10.6	9.1
12	10.4	11.3	11.0	11.9	12.3	11.6	10.4	11.1	10.8
13	9.2	11.3	10.4	10.2	12.2	11.6	8.7	11.2	11.3
14	11.4	11.7	9.4	12.4	12.6	10.3	11.7	11.9	9.8
15	10.4	11.6	10.8	11.6	12.8	11.3	9.7	11.9	10.5
16	11.3	13.0	9.4	12.5	13.0	10.5	9.4	11.9	9.5
17	11.3	11.6	9.9	12.3	12.0	10.2	11.0	11.7	10.0
18	11.6	11.9	8.7	12.8	12.9	10.2	11.4	11.9	8.7
19	11.1	10.0	9.4	12.3	12.8	9.2	10.9	12.0	9.4
20	11.8	10.8	9.5	12.5	12.5	9.8	11.9	11.5	9.4
21	8.9	10.5	9.4	9.8	11.7	9.8	8.2	10.7	9.4
22	8.5	10.8	8.1	9.5	9.4	10.4	8.5	10.9	10.1
23	8.0	9.3	9.0	8.9	10.9	9.7	7.7	10.0	9.2
24	8.2	10.7	8.6	9.1	10.9	9.6	7.6	10.7	8.6
25	9.5	10.0	9.3	9.8	10.8	9.7	9.4	10.1	9.6
26	9.2	9.8	9.1	10.3	10.9	9.8	9.4	10.0	9.1
27	10.2	10.6	8.8	10.9	11.3	8.9	10.2	10.8	9.1
28	9.0	10.3	10.0	11.0	11.3	10.6	9.6	10.2	10.3
29	8.5	10.1	9.9	9.5	11.1	10.5	8.6	10.5	10.0
30	10.2	10.3	8.9	11.0	11.1	9.8	10.2	10.4	9.3
Average	10.0 ± 0.23	10.8 ± 0.14	9.4 ± 0.16	11.0 ± 0.23	11.7 ± 0.16	10.0 ± 0.19	9.8 ± 0.23	10.9 ± 0.13	9.5 ± 0.16

for some spikes just as high as for the middle part, while for others they are considerably lower. These latter figures no doubt come from spikes with kernels in this part of the spike, which, for one reason or another, are small and abnormally developed.

The width and thickness of the kernels has been determined for all the kernels which were used for the measurement of length. The results of these determinations can be seen in Table 12. Both the width and thickness have been determined for three places on the kernel — at the base, middle, and tip. The size of the middle was taken at the place where the kernel was widest and thickest. As shown by the table, the figures for the width at the base are 1.5—1.7 mm, at the middle 3.0—3.2 mm, and at the tip 1.8—2.0 mm; at the thickness in corresponding places 1.3—1.5 mm, ca 2.0 mm, and about 1.0 mm. The kernels are thus quite narrow and thin.

As to the general shape of the kernels it must be mentioned that the dorsal side is almost flat, and the depth of the groove on the ventral side hardly reaches half the thickness of the kernel. The groove on the ventral side is even quite wide and open so that it takes up the greater part of the ventral side (fig. 11).

Hitherto, the kernels have been treated just as one gets them at threshing; i. e., with the lemma attached to the caryopsis. The lemma is very firmly attached to the caryopsis. This latter is very pointed on the radicle end and cut off sharply at the upper end. The dorsal side is flat, and the groove on the ventral side rather shallow.

The colour of the kernel, as mentioned in connection with the description of the spike, is yellow. However, it is not uniform, but the base (approximately that part which covers the radicle) is more strongly yellow-coloured than the other parts, since the lemma in this part is more strongly developed. In general, the dorsal side is grey-yellow coloured, due to the fact that the lemma is so thin that its yellowish colour does not completely hide the darker colour of the underlying cary-

Table 12.

Width and thickness of the kernels in different parts of the spike.

Spike no.	Width			Thickness		
	lower	middle	upper	lower	middle	upper
1	1.5—1.8	ca 3.0	ca 2.0	1.2—1.5	1.5—2.0	1.0
2	1.5—1.8	3.0—3.2	1.8—2.0	1.0—1.4	1.5—2.0	1.0
3	1.5—2.0	3.0—3.5	2.0—2.2	1.5—1.8	2.0—2.5	1.0
4	1.5—1.8	3.0—3.2	2.0—2.2	1.2—1.5	ca 2.0	1.0
5	1.8—2.0	3.0—3.3	2.0—2.3	1.3—1.5	2.0—2.2	1.0
6	1.5—1.9	3.0—3.7	2.0—2.5	1.3—1.8	2.0—2.2	1.0
7	1.5—1.8	3.0—3.5	2.0—2.5	1.5—1.9	2.0—2.3	1.0
8	1.5—1.8	3.0—3.2	2.0—2.1	1.2—1.6	1.7—2.0	1.0
9	1.5—1.7	3.0—3.2	1.9—2.2	1.3—1.7	1.5—2.0	1.0
10	1.5—1.7	3.0—3.5	2.0—2.1	1.5—1.7	2.0—2.2	1.0
11	1.7—1.8	ca 3.0	ca 2.0	1.4—1.5	1.8—2.0	1.0
12	1.5—1.7	ca 3.0	ca 2.0	1.5—1.6	ca 2.0	1.0
13	1.5—1.7	3.0—3.5	ca 2.0	1.5—1.7	ca 2.0	1.0
14	1.5—1.8	3.5—4.0	2.0—2.5	1.5—1.7	ca 2.5	1.0
15	1.5—1.8	3.0—3.2	2.0—2.2	1.2—1.5	ca 2.0	1.0
16	1.5—1.8	3.0—3.5	2.0—2.2	1.5—1.7	ca 2.0	1.0
17	1.5—1.8	3.0—3.5	ca 2.0	1.5—1.8	2.0—2.2	1.0
18	1.5—1.8	3.0—3.5	ca 2.0	1.3—1.6	ca 2.0	1.0
19	1.5—1.8	3.0—3.3	1.9—2.1	1.5—1.7	2.0—2.2	1.0
20	1.5—1.7	3.0—3.3	ca 2.0	1.4—1.5	ca 2.0	1.0
21	1.5—1.7	3.0—3.2	1.7—2.0	1.4—1.6	1.8—2.0	1.0
22	1.5—1.7	3.0—3.5	1.8—2.0	1.3—1.5	1.8—2.0	1.0
23	1.5—1.7	2.8—3.0	1.7—1.9	1.3—1.5	1.6—1.9	1.0
24	ca 1.5	2.7—3.0	1.6—1.8	1.5—1.5	1.5—2.0	1.0
25	1.5—1.7	3.0—3.3	2.0—2.1	1.4—1.8	1.8—2.0	1.0
26	1.5—1.7	3.0—3.2	1.8—2.0	1.2—1.7	1.8—2.0	1.0
27	1.5—1.7	3.0—3.2	1.6—2.0	1.5—1.7	2.0—2.2	1.0
28	1.5—1.7	3.0—3.2	1.5—2.0	1.3—1.5	1.5—2.0	1.0
29	1.5—1.7	2.8—3.0	1.5—2.0	1.5—1.7	1.5—2.0	1.0
30	1.5—1.7	3.0—3.2	1.5—2.0	1.2—1.5	1.5—2.0	1.0

opsis. Only the nerves on the dorsal side (second, third and fourth) are yellowish coloured, or often pale purple coloured, and at this stage it is only on these that there is to be found something left of the earlier purple colour of the lemma. The caryopsis is yellowish-brown coloured and this colour goes over to a darker brown nearer the tip.

Weight of kernel.

At different times in the foregoing material it has been shown that fully normal kernels are developed even in the side rows of the spikes. In order to compare the size of kernels from the different rows in different parts of the spike, weight determinations have been made on the basis of the weight of a thousand kernels. The same method has been used as that in the work of seed control; i. e., determination on the basis of the weight of 2×200 kernels, when it was possible to obtain so many kernels. In some cases this has not been possible and then the weight of a thousand kernels has been calculated with the help of the weight at that number of kernels obtainable (see Table 13). Of course, those figures which were obtained by the latter method were not as reliable as those obtained by the former method, but the differences between the various weights of a thousand kernels are nevertheless so great that the tendency is very clear. Determinations of the weight of a thousand kernels have been made to some extent on the 1936 crop (middle rows, side rows, and middle + side rows) and partly on the 1937 crop. The same determinations were made here as on the 1936 crop, and furthermore, determinations were made with kernels from the lower, middle and upper parts of the middle and side rows (Table 13). For purposes of comparison, determinations of the weight of a thousand kernels were made on Dore barley cultivated on the same plots (middle + side rows).

The opinion expressed during the determination of the relation of kernel to spike weights, that the kernels in the new species are undoubtedly smaller than in cultivated forms, is confirmed

Table

Weight of a thousand kernels (g.) of the

Species described						
1936			1937			
Middle rows	Side rows	Middle + side rows	Middle rows			
			lower	middle	upper	all
33.98	26.65	28.68	29.13	30.54	27.01	28.95
(2 × 200) ¹	(2 × 200)	(2 × 200)	(98)	(344)	(87)	(2 × 200)

here. As appears from the figures, the 1937 weight of a thousand kernels for the new species (= 27.25 g.) is considerably lower than that for the cultivated Dore barley (= 43.21 g.). The weight of a thousand kernels for the 1936 and 1937 material agrees very well. If the weight of a thousand kernels of the middle and side rows are compared, one finds, that the kernels of the middle rows have a higher weight; namely 33.98 g. to 26.65 g. (1936) and 28.95 g. to 26.35 g. (1937). This difference seems, however, to depend partly upon the fact that in the lower and upper parts of the spike, the kernels of the side rows are considerably smaller than those of the middle rows. In the middle part (with the most normal kernels) the difference is not so great. The results of the thousand kernels weight determinations show that there is some difference between the size of the kernels of the middle and side rows, but that this difference is quite small.

To discover how large a percentage of the kernel weight of the spike is made up of the kernel weights of the middle and side rows, respectively, these were calculated as a percentage

¹ The figures in this row give the number of kernels which were used in determining the figure of weight of a thousand kernels.

13.

species described here and of Dore barley.

here					Averages 1936 a. 1937	Dore 1937
Side rows				Middle + side rows	Middle + side rows	Middle + side rows
lower	middle	upper	all			
25.80	29.45	22.86	26.35	27.25	27.94	43.21
(174)	(2 × 200)	(168)	(2 × 200)	(2 × 200)	—	(2 × 200)

of the total kernel weight. The figures are to be found in Table 14. Here also is given the kernel weight of the middle rows in percentage of the kernel weight of the side rows. Even from these figures it is clear that there is some difference in weight between the side and middle rows, but that this difference is not great, and consequently the determination verifies what the weight of a thousand kernels showed earlier.

Cytological investigations.

For the determination of the number of chromosomes root tips were fixed in Navashin's solution and examined. This showed that the species is diploid and that the number of chromosomes in the diploid stage is 14 ($n=7$). In this respect the species thus agrees with both *Hordeum spontaneum* and the cultivated forms of barley. According to TISCHLER (1931) these have chromosome numbers $n=7$. Simultaneous with the fixation, a similar fixation of root tips of Dore barley was made in the same solution. The structure of the chromosomes was studied in both these barley types, but no difference could be observed. As Dore may be taken to represent the

Table 14.

Relationship between the weight of kernels from side rows, middle rows and the total kernel weight, and the kernel weight of the middle rows in percent of that of the side rows.

Spike no.	Kernel weight of side rows in percent of total kernel weight	Kernel weight of middle rows in percent of total kernel weight	Kernel weight of middle rows in percent of kernel weight of side rows
1	57.9	42.1	72.7
2	55.4	44.6	80.5
3	61.4	38.6	62.9
4	57.0	43.0	75.4
5	76.1	23.9	31.4
6	64.9	35.1	54.1
7	60.3	39.7	65.8
8	66.5	33.5	50.4
9	59.4	40.6	68.4
10	59.2	40.8	68.9
11	61.7	38.3	64.0
12	59.3	40.7	68.6
13	62.0	38.0	61.3
14	64.2	35.8	55.8
15	62.0	38.0	61.3
16	65.8	34.2	52.0
17	72.9	27.1	37.2
18	64.9	35.1	54.1
19	61.1	38.9	63.7
20	62.4	37.6	60.3
21	59.2	40.8	68.9
22	56.1	43.9	78.3
23	57.8	42.2	73.0
24	60.3	39.7	65.8
25	56.9	43.1	75.7
26	59.2	40.8	68.9
27	63.6	36.4	57.2
28	52.7	47.3	89.8
29	62.4	37.6	60.3
30	69.4	30.6	44.1

cultivated forms one can assume that as far as this feature of the chromosomes is concerned there is no difference between the cultivated forms and the species described here.

Discussion and Summary.

The plants used for this description originate from two kernels which occurred in a sample of wheat from Taofu.

It is a spring barley with a period of development of 100—110 days; it ripens in August if planted in the beginning of May. In this respect it is similar to the spring forms of the two-rowed species with brittle rhachis, *Hordeum spontaneum*. (According to the Russian investigators both winter and spring forms of *Hordeum spontaneum* occur.) Even regarding the emergence of culm and spike the two species are similar to one another. This is late in *Hordeum spontaneum* (SCHIEMANN, 1925), as well as in the wild forms in general, and in the work done with this species it has been shown that the emergence of the spike is 15—20 days later than is true of the Swedish six-rowed barleys Dore and Stella. The observations of speed of growth made on *Hordeum spontaneum* and the species described here during the plants' earliest stages of development also show a certain coincidence between them.

The vegetative characters could be used only very little in the taxonomic studies. This has been pointed out by various researchers and has been emphasized by the American investigators HARLAN (1914) and WIGGANS (1921). The vegetative characters have been studied in the first place for the description of the species, but certain of them are nevertheless of interest for the determination of the species. The earliest vegetative development is typical of a spring barley. KÖRNICKE (1885) is responsible for the classification of winter and spring barley, and WIGGANS (1921) has upheld the difference in the habit of growth of these two forms as a character for the differentiation of varieties of *Hordeum vulgare* L. In the re-

view of the vegetative characters it was mentioned that the leaf sheaths are smooth and this applies even to the lowest leaf sheath. This is of value in that with most spring barley the lowest leaf sheath is smooth, while with winter barley it is usually hairy-(HUBER, 1932).

According to ATTERBERG (1899) the spike is slender, the internodes of the rhachis being about 4 mm. The slender-spike^{*}d barley is usually characterized by a more or less strongly arched spike, and that is also the case here. As the slender-spike^{*}d forms of the cultivated six-rowed barley as a rule belong to the so-called four-rowed barleys, one would expect that this species should have the build of the four-rowed spike. It can be seen from the photograph (fig. 4) that the form of the spike agrees most closely with that of the four-rowed barley, but that the two lateral rows of kernels alternate with one another and do not lie in one row but are so separated from one another that the spike takes on in certain respects the star barley type (dense form). The explanation for this should no doubt be sought in the angles which the spikelet groups assume towards one another. The angle between the middle and side spikelets is 25—30°. KÖRNICKE (1885) maintains that in the so-called four-rowed barleys and the star barley type (*Hordeum tetrastichum* Kcke and *Hordeum hexastichum* L., respectively, according to KÖRNICKE's scheme of determination) this last angle is more than 60° and less than 60°, respectively. Despite the fact that the angle in this case is less than 60°, the kernel rows are not distributed completely similar to star barley, which is most likely due to the long internodes of the spike and the small angle thus conditioned between the rhachis and the spikelet groups.

The length of the spike, with and without awn, has been determined. See above in Table 1. These figures show that the length of the spike without awn is 7—11 cm, and that the length of the awn is 5—9 cm. If these figures are compared with those obtained by KÖRNICKE (1882) for *Hordeum spontaneum* (length of spike 13 cm and length of awn 13 cm)

the species described here evidently has a shorter spike and awn than *Hordeum spontaneum*. However, the figures for both these species show great similarity to the figures for the cultivated forms. HEGI (1935) quotes for the six-rowed cultivated forms a spike length of 4—9 cm., and for the two-rowed forms a length of 7—15 cm. Just as *Hordeum spontaneum* has a spike length very much like that of the two-rowed cultivated barley, so has the new species a spike of approximately the same length as the six-rowed type.

In connection with the account of the determination of the spike density, different methods for its determination were treated. It was stated that in the present investigation the determinations were based on the middle part of the spike, but that also a smaller length of this part (spikelet groups 6—15) had been used. It was proved that the method of determining from this lesser length gave better results as the determinations from the entire middle part, for which reason it was also preferable. On the other hand, the method used by v. UBISCH (1919) could not be considered for a species with a spike of this type. The results obtained in this case by v. UBISCH's method indicate beyond a doubt that the spikes in their lower parts are incompletely developed, and the results concerning other features which were obtained during the work indicate moreover that the upper part of the spike is poorly developed. The characters of the spike indicate that the spike is in certain respects primary.

The brittleness of the rhachis has been treated at different occasions, and its importance has been discussed. Since *Hordeum spontaneum* (= *H. Ithaburense* Boiss) was described in 1848, this species and *Hordeum Ithaburense* Boiss var. *ischnatherum* Cosson, have been accepted by most investigators as the primitive type of our cultivated forms. This phylogenetic question is not of direct interest in this connection, and cannot be discussed on the basis of the present material. Of interest is the importance of the brittleness of the rhachis as a feature of species, such as has been used by different investigators.

KOCH (1848) classified *Hordeum spontaneum* as a species, and gave as its chief character the brittle rhachis. It has been classified variously by later investigators, and has been considered as a species, e. g., by VOSS (1885), CARLETON (1916) and WIGGANS (1921).^{*} WIGGANS considered the brittleness of the rhachis of primary importance among the species's characters. Differing from these investigators, KÖRNICKE (1882), who placed *Hordeum spontaneum* as *Hordeum distichum* L. var. *spontaneum*, and ORLOV (1936), who, like JESSEN, brought together the cultivated and the wild forms of *Hordeum* closely related to it into conspecies *Hordeum sativum* Jess., and also placed *Hordeum spontaneum* as a variety under ssp. *distichum* L.

Opinions seems to differ concerning the value of the brittleness of the rhachis as a character. I am personally of the opinion, that brittleness is a species character

The previously mentioned way in which the internodes of the rhachis separate from one another, given by v. UBISCH as a character of the wild forms, has its greatest value as a common character for *Hordeum* species with brittle rhachis. The parallel in this respect is complete between *Hordeum spontaneum* and this species.

The importance of the fertility in the taxonomic study of the genus *Hordeum* has been emphasized earlier, and reference was made to the fact that different investigators have dealt with this character. Its great value becomes apparent at a study of the classification schemes for this group within the genus *Hordeum*. LINNÆUS (1753) used it as a major character as did also KÖRNICKE (1885), STEUDEL (1885), VOSS (1885), BEAVEN (1902) and HARLAN (1918). WIGGANS (1921) used it besides the brittleness of the rhachis as a species character. What some of these investigators inferred by the word fertility were: the plumpness and number of the kernels in the side spikelets, side rows, and middle rows, and the occurrence of sexual organs in the florets of the spikelets. With species hitherto described this character has not been used, if it was a question of a species with a brittle rhachis,

but it has been used for the determination of species with a tough rhachis. Under these circumstances, it has been a matter of classifying of two-rowed and six-rowed barley, and in the two-rowed barley even to differentiate species with male sexual organs in the side florets (*Hordeum distichum* L.) from those without such organs (*Hordeum deficiens* Steud). In the present investigation fertility is of interest in differentiating *Hordeum spontaneum* and *Hordeum agriocrithon* from one another. According to Koch (1848), the florets of the middle rows of *Hordeum spontaneum* are fertile but the side rows are equipped only with male florets. As shown by the investigations made of the present species, the florets of both the middle and side rows are completely fertile. The kernels of the middle rows are somewhat larger and heavier than those of the side rows. This difference is nevertheless of minor significance and does not show any such reduction of the kernels in the side rows as is to be found in *Hordeum intermedium* Kecke, but rather these are normally developed as in *Hordeum vulgare* L. Neither have the investigations made of the distribution of the kernels implied a difference between the kernel rows. The percentage of undeveloped kernels is just as large in the middle rows as in the side rows. There are fully normal kernels in all the kernel rows of the spike, and in this respect it is dissimilar to *Hordeum spontaneum*. It has the same relation to *Hordeum spontaneum* as, among the cultivated barleys *Hordeum vulgare* to *Hordeum distichum*.

The results obtained in the study of kernel distribution have shown (besides the phenomenon of the occurrence of undeveloped kernels in the middle and side rows) that the weaker development of the upper and lower part of the spike expresses itself even in the number of developed kernels in these parts of the spike. There are not many spikes which have only normal kernels in these parts, and most of them have only a very small percentage of normal kernels. This explains also why the spike is thinner in the lower and upper parts than in the middle.

Since the lemma is firmly fastened to the caryopsis, the characters, as mentioned earlier, will to some extent be common for lemma and kernels. This applies to the barbing on the nerves, the appearance of the basal end, as well as the colour of the kernel. According to the method used by v. NEERGAARD (1888) for the examination of the kernels, even the characters of the rhachilla and lodicule will belong to the kernel characters. It is easier to make comparisons with species previously described if these characters are discussed together. The barbs on the dorsal nerves are most numerous on the second and fourth nerves. They are so dense and lie so closely together that the nerves appear to be saw-toothed. The kernels of this species are of the erectum type. According to ZADE (1933) the so-called four-rowed barley of *Hordeum vulgare* is identified, besides by its slender spike, by the fact that its kernels are of the nutans type. It has been suggested above that the new species agrees with the so-called four-rowed barley in the slenderness of its spike; the position of the kernel rows, however, implies that the species is intermediate between the four-rowed barley and star barley type. The fact that it has kernels of the erectum type, which, according to ZADE (1933) is characteristic for the star barley type, is a further proof of the intermediate position of the species. It shows no similarity to *Hordeum spontaneum* in the development of the base of the kernel; the latter has its kernel base developed according to the nutans type (ZADE, 1933).

The long and narrow shape of the kernel, indicates, that the species should be primary. This is supported by the weight figures of the kernel in percentage of the spike weight (Table 10). The colour of the kernel is of course a character very dependent on climatic influences, but the yellowish colour of the kernel with a grey undertone which appears at maturity must, nevertheless, be recognized as characteristic. The purple colour which always appears although with varying intensity just before ripening is interesting in this connection. In the ripe condition it is apparent as a purple tinge on the nerves.

The characters of the rhachilla and lodicule have been used as important characters of the kernel by v. NEERGAARD. Both the rhachilla and the lodicule in this species are beset with long, stiff hairs. With regard to the appearance of the rhachilla and the barbs on the nerves of the lemma, this species agrees most closely with the variety B. in ATTERBERGS classification of cultivated barley. (ATTERBERG, 1895).

The degree of union between the caryopsis and the lemma which occurs in this species is a sign of a primary species (WIGGANS, 1921). The occurrence of hair on the edges of the lemma has been observed earlier in *Hordeum spontaneum* (KÖRNICKE, 1885) and consequently both species agree in this feature.

The rather coarse awns show good agreement with the awns of the six-rowed cultivated forms (HARLAN, 1914). The occurrence of barbs is the same as in the cultivated forms with barbed awns (WIGGANS, 1921) and also in the length of the awns agrees this species with the long-awned cultivated barley. No reduction occurs in the size of the awns in the side rows.

The outer glumes are lanceolate. As far as length and shape are concerned, they agree very well with the outer glumes of *Hordeum spontaneum*. The length of the outer glumes is dependent upon the position of the flower in the spikelet group.

The hairiness on different parts of the plant is of interest. The vegetative parts are mostly smooth but parts of the spike are very hairy. This pronounced hairiness is considered a sign of the specie's primary status. REGEL (1917), when he took both the varieties *Hordeum hibernans* R. Regel and *Hordeum hibernaculum* R. Regel as six-rowed wild barley, based his opinion in part upon the marked basal hairiness of the kernels. In the species described here the hairiness is very pronounced in certain parts. The edges of the rhachis are very hairy, and the same applies to the dorsal side of the outer glumes, the rhachilla and the lodicule. Together with the brittle rhachis and the fertile florets in the side spikelets this hairiness seems to indicate that the species described here is primary.

Conclusion.

The conclusion arrived to in the study of this barley type is that it does not belong to any described *Hordeum* species. By its brittle rhachis it differentiates itself from all cultivated species, and though it could as far as that character is concerned be placed with *Hordeum spontaneum* it is different from that species in fertility. It has brittle rhachis and fully fertile florets in all six rows of the spike and therefore I describe it as a new species

Hordeum agriocrithon E. Åberg

the diagnosis of which has already been given on page 160.

In the section *Crithe* of the genus *Hordeum*, *Hordeum agriocrithon* and *Hordeum spontaneum* are distinctly different from all other species by their brittle rhachis.

It is too early to suggest the importance of this species for the phylogenetic conception of the genus *Hordeum*. Ever since *Hordeum spontaneum* was described in 1848 different investigators (KÖRNICKE, 1889; SCHULZ, 1913; ZADE, 1933) have conceived this species and its variety *ischnatherum* Cosson as primary forms for the other *Hordeum* species. It was emphasized, however, by these authors that the primary form should be a six-rowed species with brittle rhachis. It is yet impossible to say what importance *Hordeum agriocrithon* will have in solving this problem. The generic relationship between *Hordeum spontaneum* and this species has not been studied.

Sammanfattning.

Arbetets titel: *Hordeum agriocrithon* nova sp. — ett vildväxande sexradigt korn.

Vid återkomsten från en botanisk forsknings- och insamlingsresa till Osttibet 1934—35 medförde docent Harry Smith, Uppsala, även några prover av stråsåd. I ett av dessa prov, insamlat i Taofu (Dawo), förekom som inblandning tre kärnor av ej naket korn och en del kärnor av korn, som voro så förkrympta och dåliga att de vid uppsorteringen fördes till avfall. Av de ej nakna kärnorna och av avfallet erhöles 1935 två

kornplanter med sexradiga ax och bräcklig axspindel. På grundval av studier somrarna 1935, 1936 och 1937 har detta korn, som tidigare icke varit känt, uppsatts som art — *Hordeum agriocrithon* E. Åberg — vars viktigaste egenskap är att det sexradiga axet har bräcklig axspindel. •

Inom underavdelningen *Crithe* av släktet *Hordeum* intager denna nya, sexradiga art tillsammans med det tvåradiga kornet med bräcklig axspindel — *Hordeum spontaneum* C. Koch — en från de odlade formerna (med seg axspindel) väl skild grupp. Förhållandet mellan det sexradiga kornet och det tvåradiga inom gruppen med bräcklig axspindel synes även vara lika med detta förhållande inom gruppen med seg axspindel.

References.

- ASCHERSON, P. & GRAEBNER, P., 1901. Synopsis der Mitteleuropäischen Flora. Bd. 2. Leipzig.
- ATTERBERG, A., 1895. Nytt system för kornets varieteter. — Kungl. Lantbruksakad:s Handl. och Tidskr. Årg. 34, p. 233.
- , 1899. Die Varieteten und Formen der Gerste. — Journal für Landwirtschaft Jahrg. 47, p. 1.
- BECKER-DILLINGEN, J., 1927. Handbuch des gesamten Pflanzenbaues. Bd. 1. Getreidebau. Berlin.
- BOLIN, P., 1892. Några botaniska iakttagelser rörande vårt inhemska lantkorn. — Allm. Sv. Utsädesförs Tidskr. Årg. 2, p. 14.
- , 1893. Några ord om betydelsen av de från kornkärnornas olika delar hämtade botaniska skiljemärkena i teoretiskt avseende samt för praktiken. — Ibid. Årg. 3, p. 18.
- , 1893. Renodling av ett antal kornformer med olika botaniska kännetecken. — Ibid. Årg. 3, p. 20.
- DÖLL, J. CH., 1857. Flora des Grossherzogthums Baden. Bd. 1. Karlsruhe.
- HARLAN, H. V., 1914. Some distinction in our cultivated barleys with reference to their use in plant breeding. — U. S. Dep. of Agric. Bull. No 137.
- , 1918. The identification of varieties of barley. — U. S. Dep. of Agric. Bull. No 622.
- HEGI, GUSTAV, 1935. Illustrierte Flora von Mittel-Europa. Bd. 1. München.
- HEIM, A., 1933. Minya Gongkar, Forschungsreise in Hochgebirge von Chinesisch Tibet. Bern-Berlin.
- HUBER, I. A., 1932. Über den Wintertypen der Gerste. — Zeitschr. für Züchtung, Reihe A, Bd. XVII, p. 217.
- KOCH, K., 1848. Beiträge zu einer Flora des Orientes. — Linnaea Bd. 21, p. 289.

- KÖRNICKE, FR., 1882. Die Saatgerste. — Zeitschr. für das gesamte Brauwesen Neue Folge, V Jahrg., p. 113, 161, 193, 205, 305, 329.
- , 1885. Die Arten und Varieteten des Getreides. — Körnicke und Werner: Handbuch des Getreidebanes. Bd. 1. Berlin.
- LINNAEUS, C. v., 1753. *Hordeum*. Species plantarum. Holmiae.
- NEERGAARD, TH. v., 1887. Th. v. Neergaards normalsystem för bedömande av axets morfologiska sammansättning hos våra sädesslag. — Allm. Svenska Utsädesf. Årsberättelse 1887, p. 37.
- , 1888. Bestämning av kornets varieteter och sorter efter på kärnorna befintliga kännetecken. — Ibid. 1888, p. 54.
- , 1888. Vidare utveckling av klassifikationssystemet för sädesax. — Ibid. 1888, p. 63.
- ORLOV, A. A., 1936. *Hordeum* L. (på ryska). — Flora of cultivated plants II. Cereals: Rye, Barley, Oats, p. 97. Moskva & Leningrad.
- SCHLEMMANN, E., 1925. Zur Genetik des Sommer- und Wintertypus bei Gerste. — Zeitschr. f. Indukt. Abstammungs- und Vererbungslehre Bd. XXXVII, p. 139.
- , 1932. Entstehung der Kulturpflanzen. — Handbuch der Vererbungswiss. Bd. III. Berlin.
- SCHULZ, A., 1911. Die Abstammung der Saatgerste, *Hordeum sativum*. I. — Mitteilungen der Naturf. Gesellsch. zu Halle Bd. 1, p. 18.
- , 1912. Die Geschichte der Saatgerste. — Zeitschr. für Naturwiss. Bd. 83, H. 3, p. 197.
- , 1913. Abstammung und Heimat der Saatgerste. — 41. Jahresber. der Westf. Provinzialvereins für Wiss. und Kunst 1912/1913, p. 201.
- TISCHLER, G., 1931. Pflanzliche Chromosomen-Zahlen. — *Tabulae Biologicae Periodicae* Bd. 1.
- UBISCH, G. v., 1916. Beitrag zu einer Faktorenanalyse von Gerste. — Zeitschr. für Indukt. Abstammungs- und Vererbungslehre Bd. XVII, p. 120.
- , 1919. Beitrag zu einer Faktorenanalyse von Gerste II. — Ibid. Bd. XX, p. 65.
- VAVILOV, N. I., 1927. Geographische Genzentren unserer Kulturpflanzen. — Verh. des V Intern. Kongresses für Vererbungswiss. Berlin.
- WIGGANS, R. G., 1921. A classification of the cultivated varieties of barley. — Cornell Univ. Agric. Exp. Stat. Memoir 46.
- VOSS, A., 1885. Versuch einer neuen Systematik der Saatgerste. — Journal für Landwirtschaft Jahrg. 33, p. 271.
- ZADE, A., 1914. Ursprung und Entwicklung unserer Hauptgetreidearten. — Frühling Landwirtsch. Zeitung Jahrg. 63, H. 14.
- , 1933. Pflanzenbaulehre für Landwirte. Berlin.

Das Arbeitsdiagramm, seine Aufstellung und Anwendbarkeit.

Von GUNNAR RINGBORG.

Aus dem Institut für Wirtschaftslehre.

In den Gegenden der Erde, wo verschiedene Feldfrüchte gleichzeitig angebaut werden, ist der Pflanzenbau dadurch gekennzeichnet, dass verschiedene Arbeitsmassnahmen ineinandergreifen und sich zu einem gemeinsamen kontinuierlichen Ganzen ergänzen. Den Betriebsplan so abzuwägen, dass sich die einzelnen Arbeiten ohne schwerere Kollisionen ablösen und zugleich möglichst kleine Pauser zwischen der Inanspruchnahme der gesamten lebenden Arbeitskraft des Betriebes durch die wichtigeren Arbeiten eintreten, ist oft eine der wichtigsten Aufgaben der Betriebsorganisation. Man könnte die Sache auch so ausdrücken, dass in einer wohlgeordneten Landwirtschaft ständige Eile herrschen muss, dass aber trotzdem alle Arbeiten rechtzeitig ausschliesslich — oder nahezu ausschliesslich — von der festen Arbeitskraft des Betriebes ausgeführt werden können. Zur Veranschaulichung, in welchem Umfang der Betriebsorganisation die Lösung dieser Aufgabe gelungen ist, sowie als Hilfe bei anderen arbeitswirtschaftlichen Studien Verschiedener Art werden mit Vorteil Säulendiagramme benutzt, in denen auf einer horizontalen Zeitskala Säulen aufgezichnet sind, deren Höhe die Arbeitsmenge angibt, die für verschiedene Zwecke während eines Zeitabschnitts ausgeführt worden ist, welcher der Länge der Säulenbasis auf der Zeitskala entspricht.

Die Wahl des Zeitabschnittes des Diagramms.

Ein Umstand von w^esentlicher Bedeutung d^afür, wie das Arbeitsdiagramm den Forderungen zu entsprechen vermag, die an dasselbe gestellt werden, ist die Wahl der Länge des Zeitabschnittes, dem jede einzelne Säule des Diagramms entsprechen soll. Ausser täglicher Arbeitsregistrierung in dieser Form (BERDAL, 1935, RIES, 1930, TAYLOR, 1925) sind Abschnitte von einer Woche bzw. einem Viertelmonat (BERDAL, 1935, LINDNER, 1909, HERMANN, 1927, PREUSSCHEN, 1935, WEBER, 1930), 10 Tagen (MOORHOUSE & JUVÉ, 1921), 14 Tagen (SEDLMAYR, 1927) und einem Monat (MÜNZINGER, 1928, NANNESON, 1923) zur Anwendung gekommen. Man hat also sehr verschiedene Zeitabschnitte gewählt. Wie erfüllen nun alle diese Abschnitte die Forderungen, die man von verschiedenen Gesichtspunkten aus an das Arbeitsdiagramm zu stellen hat?

Eine nicht unwichtige Forderung, die man bei der Wahl des Zeitabschnittes zu berücksichtigen hat, ist, dass er die Durchführung der Rechen- und Zeichenarbeit möglichst erleichtert. Von diesem Gesichtspunkt aus ist die tägliche Registrierung am ungeeignetsten. Wenn jeder Arbeitstag individuell behandelt werden soll, ist die Aufstellung des Diagramms natürlich bedeutend zeitraubender, als wenn die Tage zu grösseren oder kleineren Gruppen vereinigt werden. Ausserdem ist das Tagesdiagramm am unübersichtlichsten und deshalb für den Leser am schwersten verständlich. Je länger der gewählte Zeitabschnitt ist, um so mehr verlieren die letztgenannten Nachteile des Arbeitsdiagramms an Bedeutung, aber um so mehr verwischen sich auch die Einzelheiten im Gang des Wirtschaftsbetriebes, so dass die Darstellung schliesslich gar keinen Wert mehr für eine Analyse hat.

Örtliche Voraussetzungen für verschiedene Länge des Zeitabschnitts.

Die längste in der Praxis angewandte Abschnittseinteilung dürfte die in Monate sein. Ob so lange Perioden als zweck-

mässig zu betrachten sind oder nicht, beruht in hohem Grade darauf, in welcher Absicht die Arbeitsanalyse vorgenommen wird. Die äusseren Verhältnisse, unter denen die Landwirtschaft betrieben wird, können auch denkbarerweise eine gewisse Rolle spielen, zumal wenn der Kalendermonat als Zeitabschnitt benutzt wird. Es ist ja anzunehmen, dass in Gegenden mit kürzerer Vegetationszeit die Variation von Jahr zu Jahr hinsichtlich der Zeit der Frühjahrsbestellung und der Ernte geringer ist als in Gegenden mit längerer Vegetationsperiode. Unter solchen Verhältnissen dürfte das Arbeitsdiagramm, das sich auf Einteilung nach Kalendermonaten gründet, in Gegenden mit kurzer Vegetationszeit brauchbarer sein. In diesen dürfte nämlich die Wahrscheinlichkeit kleiner sein, dass sich der Schwerpunkt verschiedener Arbeitskomplexe, wie z. B. Frühjahrsbestellung und Ernte, in den einzelnen Jahren von Monat zu Monat verschiebt. Wo hinwiederum die Vegetationszeit länger ist, dürften grosse Schwankungen von Jahr zu Jahr zu erwarten sein, so dass z. B. die Frühjahrsbestellung in einem Jahre während des April beendet wird, während ihr Schwerpunkt im nächsten Jahre auf den Mai fällt.

In Schweden wechselt die Länge der Vegetationszeit von Gegend zu Gegend stark. Wenn man unter derselben die Zeit vom Entwicklungsbeginn der Krautvegetation im Frühjahr bis zum Aufhören der Vegetation im Herbst infolge der Kälte versteht, so beträgt sie für die vier nördlichsten Läne (= Provinzen) 140—170 Tage, in Gävleborgs Län 190, in Östergötlands Län 230 und in Schonen 250 Tage. Die Feststellung der genannten Zeitpunkte ist jedoch notwendig sehr subjektiv. Objektiveren Charakter haben Angaben über die monatliche Temperatur verschiedener Orte. Hiernach beträgt die Temperatur über $+5^{\circ}\text{C}$: in Jokkmokk an ca. 130 Tagen, in Sveg an 140 T., in Piteå und Härnösand an 150 T., in Karlstad, Stockholm und Borås an 175 T., in Linköping an 185 T., in Kalmar an 200 T. und in Ystad an ungefähr 210 Tagen.

Zwischen dem nördlichsten Lappland und Schonen würde hinsichtlich der Länge der Vegetationszeit ein Unterschied von

115 Tagen bestehen. Die Zeit im Jahr, während welcher Ystad eine Temperatur von über $+5^{\circ}$ hat, übersteigt die entsprechende Zeit in Jokkmokk um 80 Tage. Die Variationsmöglichkeiten in bezug auf Frühjahrsbestellung und Erntezeit müssen also in Schonen wesentlich grösser sein als im Norden.

Da es von prinzipiellem Interesse erschien, festzustellen, wie es sich hiermit verhält, und gleichzeitig die Frage der Anwendbarkeit des Monatsdiagramms allseitig zu beleuchten, wurde eine besondere Untersuchung über die zeitliche Variation des Arbeitsbedarfs der Landwirtschaft durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden an die verschiedenen Stationen des Schwedischen Saatzuchtvereins Fragebogen versandt mit der Bitte um Angabe der Tage während der 10-Jahrperiode 1927—1936, an denen die Frühjahrsbestellung und die Ernte verschiedener Früchte begonnen hat. Der Inhalt der Antworten, die bereitwillig eingesandt wurden, ergibt sich aus der Zusammenstellung auf folgender Seite.

Die Zusammenstellung zeigt zunächst die bekannte Tatsache, dass die Frühjahrsbestellung am frühesten in Schonen und am spätesten am weitesten nördlich ihren Anfang nimmt. Der Zeitunterschied beträgt 39 Tage. Auch die Getreideernte hat die Tendenz, im nördlichen Schweden später zu beginnen als im südlichen. Was das Wintergetreide betrifft, ist der Zeitunterschied jedoch ziemlich unbedeutend, während er für das Sommergetreide etwas grösser ist (14—16 Tage). Hinsichtlich der Schwankungen um die Mittelzahlen ist bei der Frühjahrsbestellung kaum ein positiver Zusammenhang zwischen der Länge der Vegetationszeit und der Grösse der Variation zu bemerken. Die beiden südlichsten Stationen, Svalöf und Kalmar, weisen die absolut kleinste Variation auf, Varpnäs in Värmland die grösste, während die drei nördlichsten, Luleå, Undrom und Torsta, ungefähr in derselben Klasse stehen wie die mittelschwedischen Stationen Ultuna, Linköping und Skara. Die Variation in der Zeit für die Erntereife des Wintergetreides scheint dagegen wirklich in Norrland geringer zu sein. Kalmar

Beginn der Frühjahrsbestellung und Ernte in verschiedenen Gegenden.

Station	Beginn der Frühjahrsbestellung			Beginn der Ernte des Wintergetreides ¹			Beginn der Ernte des Sommergetreides ²		
	Mittleres Datum	Standardabweichung vom Mittelren Datum	Unterschied zwischen dem frühesten und dem spätesten Jahr	Mittleres Datum	Standardabweichung vom Mittelren Datum	Unterschied zwischen dem frühesten und dem spätesten Jahr	Mittleres Datum	Standardabweichung vom Mittelren Datum	Unterschied zwischen dem frühesten und dem spätesten Jahr
			Tage			Tage			Tage
Luleå ³ . . .	Mai 27	6,3	23	Aug. 21	8,6	27	Aug. 28	9,7	30
Undrom . . .	» 23	7,4	24	» 20	8,8	26	» 26	16,4	48
Torsta . . .	» 22	6,7	17	—	—	—	» 27	17,5	54
Varnäs . . .	April 26	9,4	29	» 12	11,2	34	» 23	12,8	40
Ulkuna . . .	Mai 1	6,1	21	» 15	11,6	39	» 18	10,6	34
Linköping . .	April 20	7,9	25	» 14	10,5	31	» 18	11,8	33
Skara	» 24	7,6	27	» 18	12,0	35	» 20	13,2	40
Katmar . . .	» 28	5,8	18	» 11	8,2	27	» 18	9,2	30
Svalöf	» 18	4,8	15	» 15	10,6	33	» 12	9,7	29

¹ Mittelzahl für Roggen und Weizen.² » » Gerste » Hafer.³ Chemisch-pflanzenbiologische Anstalt.

unterscheidet sich jedoch in dieser Hinsicht kaum von den norrländischen Stationen, während das übrige Süd- und Mittelschweden merklich grössere Schwankungen aufweist. Was schliesslich die Ernte des Sommergetreides betrifft, so zeigt zwar Luleå eine ungefähr ebenso kleine Variation wie Svalöf und Kalmar, aber im übrigen ist die Tendenz der erwarteten eher gerade entgegengesetzt, indem die Variation zuzunehmen scheint, je kürzer die in der oben angegebenen Weise gemessene Vegetationsperiode ist.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Untersuchung keine Umstände ergeben hat, die darauf hindeuten, dass das Monatsdiagramm in gewissen Gegenden geeigneter ist als in andern.

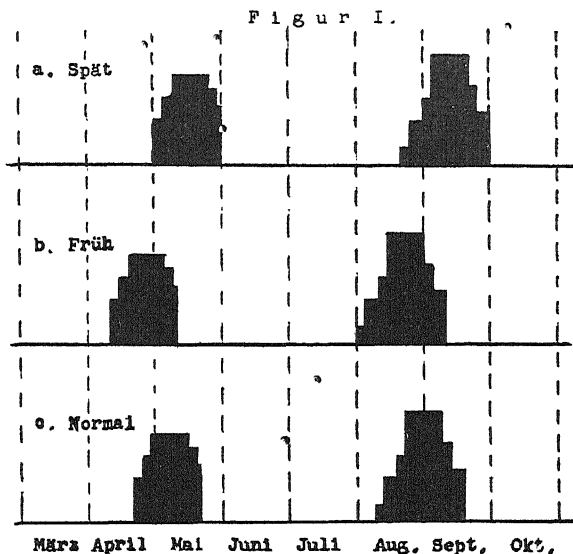
Zusammenstellung von Jahren mit verschiedener Frühzeitigkeit der Pflanzenentwicklung.

Wenn grosse Möglichkeiten zu zeitlicher Verschiebung des Arbeitsbedarfs für verschiedene Zwecke vorliegen, muss man bei Wiedergabe der Verteilung des Arbeitsbedarfs während des Jahres grosses Gewicht darauf legen, dass eine Zusammenstellung von Jahren mit verschiedener Frühzeitigkeit möglich ist.

Man muss mit anderen Worten die Möglichkeiten offenlassen, den Arbeitsaufwand nicht bloss während bestimmter gleichnamiger Kalendermonate nebeneinanderzustellen, sondern auch während gewisser typischer Arbeitsabschnitte, z. B. Frühjahrsbestellung oder Ernte, und zwar ohne Rücksicht auf die verschiedenen Kalendertage, an denen die Arbeiten zufällig in den verschiedenen Jahren ausgeführt worden sind. Nachstehende Figur soll dazu beitragen, diesen Gedankengang zu veranschaulichen.

An einem willkürlich gewählten Beispiel zeigt die Figur, wie in einem späten, einem frühen und einem normalen Jahr der Arbeitsbedarf in einem gedachten Betrieb eintritt und sich

auf Frühjahrsbestellung und Getreideernte verteilt. In späten Jahren pflegen die Herbstniederschläge die Erntearbeit zu erschweren und damit den absoluten Arbeitsbedarf für Bergung derselben Erntemenge von derselben Fläche zu erhöhen. Hier auf ist in diesem schematischen Beispiel keine Rücksicht genommen, sondern es ist vorausgesetzt, dass die Arbeitsmengen



von Jahr zu Jahr völlig übereinstimmen, nur mit dem Unterschied, dass sie während verschiedener Kalendertage geleistet werden. Ein auf Grund von Monateinteilung hergestelltes Diagramm würde in diesem Fall für das späte Jahr (a) hinsichtlich der Frühjahrsbestellung grossen Arbeitsbedarf im Mai angeben, dagegen gar keinen im April. In dem frühen Jahr (b) wiederum ist der Bedarf im April gross, aber im Mai relativ gering. In derselben Weise erfolgt bezüglich der Getreideernte eine Verschiebung vom September auf den August. Diagramme, welche bloss den absoluten Aufwand von Arbeitsstunden oder Tagewerken während der betreffenden Monate zeigen würden, würden hier ein sehr unzulängliches Bild der

wirklichen Verhältnisse geben und den Eindruck hervorrufen, dass der Wirtschaftsbetrieb während der beiden Jahre in fundamental verschiedener Weise verlaufen sei. Tatsächlich ist jedoch der Verlauf in beiden Fällen sehr gleichartig und weist nur den Unterschied auf, dass die respektiven eiligen Zeiten zwischen verschiedene Kalenderdaten fallen. Will man im einzelnen den Arbeitsverlauf z. B. bei Frühjahrsbestellung und Ernte untersuchen, so darf man also die Darstellung nicht an bestimmte Kalenderabschnitte — insbesondere längere — binden, sondern muss sein Augenmerk statt dessen auf kürzere Zeiteinheiten richten, die ohne Rücksicht auf Datum und Monat während verschiedener Jahre ausschliesslich hinsichtlich ihrer Eigenschaft als Elemente eines grösseren Arbeitskomplexes, z. B. Frühjahrsbestellung oder Getreideernte, nebeneinandergestellt werden können.

Ein Bild des Arbeitsaufwandes, das sich ausschliesslich auf Monatsmittelzahlen einer beschränkten Anzahl Jahre mit verschiedener Frühzeitigkeit gründet, ist leicht irreführend. Denkt man an die Getreideernte, so können Arbeiten für dieselbe während verschiedener Jahre vom Juli bis zum Oktober vorkommen. Benutzt man Monatsmittelzahlen von einer Sammlung solcher Jahre, um den Arbeitsbedarf für die Getreideernte anzugeben, so ergibt ein solches Material das Resultat, dass Arbeit für die Ernte nach der graphischen Darstellung während sämtlicher Monate von Juli bis Oktober ausgeführt wird, obgleich in dem Betrieb die Ernte in der Regel alljährlich vielleicht innerhalb eines Zeitraums von 30—40 Tagen beendet wird. Da bei Einteilung in Monatsabschnitte keine Angaben darüber vorliegen, wann während der betreffenden Monate eine Arbeit zur Ausführung gelangt, so kann man aus einem nach diesem Prinzip aufgebauten Diagramm direkt nichts anderes herauslesen, als dass die Erntearbeit gewöhnlich vom 1. Juli bis zum 31. Oktober stattfindet. Ein solches Missverständnis ist natürlich bei einem Fachkundigen nicht zu befürchten, aber der genannte Umstand bedeutet doch eine

Schwäche des schematisch auf Kalendermonatszahlen gegründeten Arbeitsdiagramms.

Verfügt man über tägliche Aufzeichnungen des Arbeitsaufwandes während einer Folge von Jahren, so kann man aus ihnen zunächst entnehmen, an welchem Tage des Kalenderjahres Frühjahrsbestellung bzw. Heu-, Getreide- und Hackfruchternte normaliter zu beginnen pflegen. Indem man dann mit diesem Tag als Ausgangspunkt ein auf kürzere Zeitabschnitte gestütztes, in Diagrammform ausgearbeitetes Bild des Arbeitsverlaufs während jedes grösseren Arbeitskomplexes entwirft, erhält man die denkbar beste Vorstellung, wie sich der Arbeitsprozess im Ganzen in dem betreffenden Betrieb während eines Durchschnittsjahres gestalten muss (c auf der Figur) und wie sich der Arbeitsbedarf der betreffenden Arbeitskomplexe zusammensetzt.

Berechnungen über den Normalbedarf an Arbeit und Arbeitskräften.

Verfügt man über ein sehr grosses Material von Arbeitsbuchführungen, welche viele Erntejahre umfassen, so besteht ja Anlass zu der Vermutung, dass sich der grösste Teil derselben auf normale Jahre bezieht. Die extrem frühen oder späten Jahre spielen dann eine untergeordnete Rolle bei Berechnung der Monatsmittelzahlen für das ganze Material, und die letzteren können deshalb trotz allem für die Veranschaulichung des gesamten normalen Arbeitsbedarfs während verschiedener Monate von Wert sein. Man muss sich jedoch klar vor Augen halten, dass die Monatszahlen für einzelne Jahre stark von dem »Normalen« abweichen können, auch wenn der Jahresbedarf an Arbeit ziemlich derselbe ist. Unter der Voraussetzung, dass keine Gruppe der Arbeiten, die nach dem Primärmaterial während der betreffenden Monate ausgeführt worden sind, ausgelassen wird, wird man bei einer synthetischen Berechnung des Arbeitsbedarfs für eine bestimmte Wirtschaftsform auf Grund »normaler« Monatsmittelzahlen zu ziemlich

richtigen Ergebnissen gelangen. Auch wenn z. B. die Erntearbeit die einzige Arbeit von wirklich grosser Bedeutung ist, was gewöhnlich im August zutrifft, darf man die Grösse der erforderlichen Arbeitsstärke nicht so berechnen, dass ihre vereinigte Monatsleistung nur dem berechneten Arbeitsbedarf gerade für die Getreideernte während des betreffenden Monats entspricht. Ganz sicher können infolge der Naturverhältnisse nicht alle Tage des Monats der Getreideernte gewidmet werden. Deshalb muss man auch alle übrigen Arbeiten, die normalerweise während der ungünstigen Tage stattfinden, bei der Berechnung mitberücksichtigen. Ob diese Normalzahlen für den Aufwand an »übriger Arbeit« während der verschiedenen Monate das Minimum von übriger Arbeit, welches anzustreben ist, bezeichnen, ist eine offene Frage, die sich ohne eine spezielle Untersuchung für den einzelnen Betrieb kaum beantworten lässt.

Wenn man sorgfältig die Notwendigkeit beachtet, bei allen Zeiten des Jahres gebührende Rücksicht auf die »übrige Arbeit« zu nehmen, wird es berechtigt sein, Monatszahlen bei Voranschlag des *gesamten Normalbedarfs an menschlicher Arbeitskraft* unter verschiedenen Voraussetzungen zu verwenden. Die menschliche Arbeitskraft wird ja in einem Betrieb stets so vollständig wie möglich ausgenutzt. Sind die Witterungsverhältnisse derart, dass die saisonmässig dringenden Arbeiten nicht verrichtet werden können, so wird gleichwohl die gesamte menschliche Arbeitskraft für Arbeiten verschiedener Art verwendet. Die monatlichen Arbeitsberichte werden deshalb eine genau so grosse Arbeitsmenge angeben, wie die betreffende Arbeitsstärke sie in einem Monat leisten kann. Diese Menge verteilt sich auf Arbeitsgruppen verschiedener Art, von denen manche, z. B. die zum Pflanzenbau gehörenden, mehr oder minder stark zeitgebunden sind, während andere — sog. »übrige Arbeiten« — zwar an und für sich wenig zeitgebunden sind, aber infolge der Naturverhältnisse doch — um die Zeit auszufüllen — während des betreffenden Monats ausgeführt werden müssen. Eine mehrjährige Arbeitsbuchführung wird

Aufschluss darüber geben, wieviel von zeitgebundener und von solcher »übrigen Arbeit« normaliter während verschiedener Monate verrichtet zu werden pflegt.⁷ Eine auf dieser Grundlage berechnete Monatsmenge von Arbeit umfasst alle die Beschäftigungen, die in dem Betrieb stattgefunden haben, und ist durch Ausnutzung der gesamten Arbeitskraft des Betriebes während sämtlicher Arbeitstage des betreffenden Monats zustande gekommen. Indem man die Arbeitsmenge, die man bei einem Voranschlag mit Hilfe von Normalzahlen für den Arbeitsaufwand je Hektar und Monat für alle arten von Arbeit erhalten hat, durch die Anzahl Arbeitsstunden je Mann und Monat dividiert, muss man deshalb ohne weiteres die Ziffer bekommen, welche sagt, wie gross die Arbeitsstärke ist, die unter durchschnittlichen Verhältnissen für die Bewirtschaftung des Betriebes zur Verfügung stehen muss.

Anders kann sich die Sache bei der *Zugarbeit* verhalten. Es ist ja durchaus nicht ungewöhnlich, dass eine Anzahl Pferde eines Betriebs gewisse Tage eines Monats im Stall stehen, während dieselbe Zugtierstärke während eines anderen Teils desselben Monats aufs äusserste ausgenutzt werden muss, damit gewisse streng zeitgebundene Arbeiten rechtzeitig ausgeführt werden können. Der genaue Zugtierbedarf je Monat kann unter diesen Umständen nicht durch eine einfache Division der laut Arbeitsbuchführung verbrauchten Anzahl Pferdestunden durch die Anzahl Arbeitsstunden je Pferd während des Monats festgestellt werden. Eine solche Berechnung gibt ein zu niedriges Resultat. Die Zugtierstärke muss vielmehr so gross sein, dass sie dem Bedarf während der eiligsten Zeit des Monats (Jahres) genügen kann. Damit die Grösse dieser maximal erforderlichen Zugtierstärke in einem Arbeitsdiagramm zum Ausdruck kommt, muss man die Zeitabschnitte des Diagramms so kurz wählen, dass der Unterschied zwischen Zeiten mit grossem und geringem Zugtierbedarf nicht verwischt wird. Je ungleichmässiger die Arbeit verteilt ist, um so kürzer müssen offensichtlich die Zeitabschnitte gewählt werden.

Berechnungen über die Mindestzahl der erforderlichen Arbeitskräfte.

Die grösste Länge des Zeitabschnittes, die zweckmässig verwendet werden kann, mag es sich nun um die Berechnung der erforderlichen Anzahl Arbeiter oder Zugtiere handeln, wird teils durch die mehr oder minder gleichmässige Verteilung der Arbeit, teils — und zwar in hohem Grade — durch die Methode beeinflusst, die bei den Berechnungen angewandt werden soll. Im Vorhergehenden wurde bereits dargelegt, dass Monateinteilung ausreichend sein kann; wenn man an der Hand von Normalzahlen, aufgestellt auf Grund eines grossen Primärmaterials, den *normalen* totalen Bedarf wenigstens an menschlicher Arbeit synthetisch berechnen will. Anders verhält es sich, wenn es gilt, auf Grund eigener Arbeitsbuchführung die *minimale* Arbeitsmenge und Arbeitsstärke zu berechnen, die für die zweckmässige Bewirtschaftung eines bestimmten Betriebes erforderlich sind.

Die Mindestgrösse der nötigen Arbeitsstärke kann im letztgenannten Fall mit Hilfe des Diagramms auf zwei Arten festgestellt werden. Die eine gründet sich auf eine Einzelanalyse des Arbeitsaufwandes für verschiedene Zwecke während verschiedener Zeitabschnitte. Nach dem Ergebnis dieser Analyse wird dann die kleinste Arbeiter- oder Zugtierstärke bestimmt, die zu verschiedenen Zeitpunkten notwendig war. Die andere Methode für Erreichung desselben Endziels besteht darin, dass man direkt aus der Arbeitskurve des Diagramms den für die Grösse der Arbeiter- und Zugtierstärke massgebenden Höchstanspruch an Arbeit abzulesen versucht. Um an einigen der Praxis entnommenen Beispielen zu veranschaulichen, in welchem Grade verschieden lange Perioden für die genannten Zwecke anwendbar sind, wurden Diagramme über den Aufwand von menschlicher Arbeit und Zugarbeit auf den von der Betriebsstelle der schwedischen Landwirtschaftsgesellschaft kontrollierten Gütern Nr. 633, 819 und 826 gezeichnet. Bei der Auswahl der Betriebe war der Gesichtspunkt leitend, dass sie

einander in äusserer Beziehung und hinsichtlich der Einstellung der Produktion möglichst gleichen sollten, während andererseits die Arbeiter- und Zugtierstärke und im Zusammenhang hiermit der Verlauf der Arbeitskurven wesentliche Verschiedenheiten aufweisen sollten.

Die Güter Nr. 633, 819 und 826, welche 113, 111 bzw. 111,3 ha Acker umfassen, liegen sämtlich im östlichen Södermanland und arbeiten also unter ähnlichen klimatischen Verhältnissen. Auch hinsichtlich der Benutzung der Ackerfläche besteht kein grosser Unterschied zwischen den Betrieben. Dagegen gestaltet sich der Arbeitsaufwand ziemlich verschieden. Die drei Güter verhalten sich indes nicht gleich in bezug auf menschliche Arbeit und Zugarbeit. Nr. 633 hat reichlich sowohl Arbeiter als Pferde, während Nr. 819 nur eine mässige Anzahl menschlicher Arbeitskräfte und besonders wenig Zugtiere besitzt. Nr. 826 endlich verfügt über wenig menschliche Arbeitskräfte und eine mittlere Anzahl Zugtiere. Hinsichtlich der menschlichen Arbeit sind deshalb Nr. 633 und 826 einander gegenübergestellt worden, während Nr. 633 und 819 in bezug auf die Zugarbeit verglichen wurden.

Fig. II gibt graphisch den Aufwand von menschlicher Arbeit vom 1. April bis zum 31. Oktober 1935 in den Betrieben Nr. 826 und 633 wieder. Bei dem ersten beschränkt sich die Darstellung auf eine Alternative A, mit Diagrammabschnitten von einem Tage. Für den Betrieb Nr. 633 dagegen sind fünf verschiedene Alternativen, A—E, aufgezeichnet, mit Abschnitten von 1, 3 bzw. 6 Tagen sowie einem halben und einem ganzen Monat. Die weissen Partien der Diagramme, die der Basislinie zunächst liegen, bezeichnen mehr oder minder zeitgebundene Arbeit im Dienste des Pflanzenbaues, während sich die darüber befindlichen schwarzen Partien auf »übrige Arbeit« beziehen.

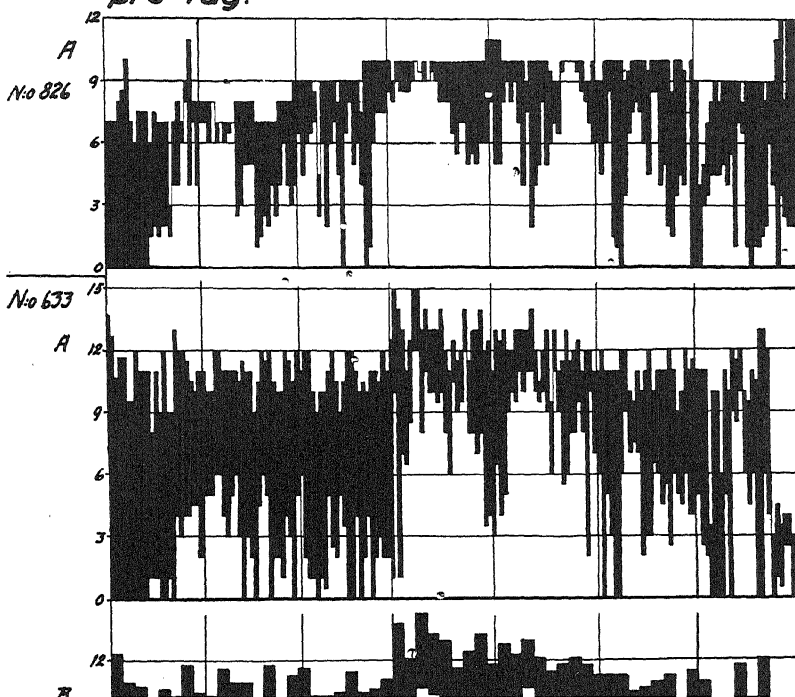
Untersucht man, inwieweit die alternativen A—E in Fig. II betreffend den Betrieb Nr. 633 bei Ermittlung des Umfangs der erforderlichen Arbeitsstärke anwendbar sind, so zeigt Alternative A, dass an keinem einzigen Tage die gesamte nach-

gewiesene Arbeitsstärke im Pflanzenbau zur Anwendung gekommen ist. Jeder Arbeitstag ist m. a. W. wenigstens mit einem Tagewerk »übrige Arbeit« belastet. Die Arbeitsstärke muss aber trotzdem so bemessen sein, dass sie den höchsten Tagesbedarf zeitgebundener Arbeit nicht übersteigt. Insoweit die übrige Arbeit, wie es hier der Fall ist, in der Tätigkeit des Stallknechts im Pferdestall besteht, ist jedoch nichts einzuwenden — wenigstens nicht, solange ein besonderer Stallknecht als erforderlich anzusehen ist. Indes beschränkt sich die übrige Arbeit nur an einem Tage auf dieses Tagewerk im Stall. In der Regel kommen auch während der am meisten vom Pflanzenbau in Anspruch genommenen Tage noch 1—2 Tagewerke übrige Arbeit vor. Die allermeisten der letzteren sind von der Art, dass sie ohne Nachteil für den Betrieb auf eine weniger eilige Zeit hätten verschoben werden können. In den beiden am meisten vom Pflanzenbau besetzten Monaten — Juli und August — betrug die übrige Arbeit 35 % aller in dem Betrieb Nr. 633 geleisteten menschlichen Arbeit. Für Nr. 826 ist die entsprechende Ziffer 25 %.

Auf dem Gut Nr. 633 wurden im Pflanzenbau während Juli und August durchschnittlich 8 Tagewerke je Arbeitstag geleistet, mit Schwankungen von 2 bis 12 je Tag. Wie bereits bemerkt, ist es nicht denkbar, dass sämtliche Tagewerke während eines längeren Zeitraums dem Pflanzenbau gewidmet werden könnten. An einer Anzahl von Tagen wird dies immer durch die Witterung oder andere naturbedingte Umstände verhindert. Auf dem fraglichen Gut, Nr. 633, ist es deshalb nicht möglich, bei gleichbleibender Arbeitsmethodik die Bewirtschaftung mit nur 8 Mann im Dienst des Pflanzenbaues durchzuführen. Aber andererseits dürfte es keineswegs erforderlich sein, an irgendeinem Tage 12 Mann für Aussenarbeit zu verwenden. Die richtige Arbeitsstärke ist zwischen 8 und 12 Mann zu suchen. Alternativ bestehen also die Möglichkeiten, 9, 10 oder 11 Aussenarbeiter zu verwenden.

Eine Untersuchung darüber, an wie vielen Arbeitstagen und mit wie vielen Tagewerken der Arbeitsbedarf im Pflanzenbau

Männertagewerke pro Tag.



die 11-, 10- und 9-Mannngrenze erreicht bzw. übersteigt, ergibt nach Alternative A das in folgender Zusammenstellung angeführte Resultat:

Die 11-Mannngrenze wird im Pflanzenbau erreicht an 8 Tagen und dabei überschritten um insgesamt 3 Tagewerke.

Die 10-Mannngrenze wird im Pflanzenbau erreicht an 19 Tagen und dabei überschritten um insgesamt 11,5 Tagewerke.

Die 9-Mannngrenze wird im Pflanzenbau erreicht an 30 Tagen und dabei überschritten um insgesamt 33 Tagewerke.

Eine Arbeitsstärke von 11 Mann oder mehr ist also nur an 8 Tagen beschäftigt worden, und da die 11-Mannngrenze nur um insgesamt 3 Tagewerke überschritten wurde, kann man ohne weiteres als festgestellt ansehen, dass der Betrieb ohne irgendwelchen merklichen Nachteil mit höchstens 11 Aussenarbeitern für den Pflanzenbau hätte durchgeführt werden können. Falls grössere Mengen unumgänglicher «übriger Arbeit» vorkommen sollten, muss dies natürlich berücksichtigt werden.

Die 10-Mannngrenze wird an 19 Arbeitstagen erreicht, davon 9 während der Heuernte, 8 während der Getreideernte, sowie je 1 während der Herbstbestellung und der Kartoffelernte. Während der Heuernte kommen im Pflanzenbau 7,5 Tagewerke vor, die über der 10-Mannngrenze liegen. Bei der Getreideernte beträgt die entsprechende Anzahl 4. Die Heuernte erscheint also als die bedenklichste Spitze der Arbeitskurve. Nichtsdestoweniger wurden, während die Heuernte stattfand, unter der 10-Mannngrenze 27 Tagewerke übrige Arbeit und 10 Tagewerke auf der Brache ausgeführt. Für eine voraussehende Arbeitsleitung dürfte es nicht schwer gewesen sein, Tage ausfindig zu machen, an denen man von den letztgenannten 27 + 10 Tagewerken 7,5 durch die oben erwähnten 7,5 Tagewerke in der Heuernte hätte ersetzen können, welche über der 10-Mannngrenze lagen. Nachdem dies gelungen ist, könnte offenbar der Betrieb in diesem Punkte mit maximal 10 für die Aussenarbeit disponiblen Arbeitern durchgeführt werden. Ausser

den soeben erwähnten 27 Tagewerken, welche unter der 10-Manngrenze lagen, sind noch eine bedeutende Anzahl Tagewerke von übriger Arbeit — also über den 10-Manngrenze — während der eiligen Tage der Heuernte ausgeführt worden. Auch von übriger Arbeit kann natürlich manche vorkommen, die sofort getan werden muss, wenn der Betrieb nicht leiden soll. Hierher gehört z. B. Ausbesserung von totem Inventar, welches gerade gebraucht wird. Während der Heuernte wurden 9,5 Tagewerke auf das tote Inventar verwandt. Diese Anzahl ist bedeutend grösser, als für Reparationen von Mähmaschinen u. dgl. erforderlich gewesen sein kann. Der Rest der übrigen Arbeit ist, mit Ausnahme der Tätigkeit des Stallknechtes, hier auch von solcher Art, dass sie ohne weiteres zu anderer Zeit hätte verrichtet werden können. Die viele übrige Arbeit während der Heuernte dürfte deshalb gerade wegen der reichlichen Menge von zur Verfügung stehender Arbeitskraft zur Ausführung gekommen sein. Aus dem Gesagten dürfte man den Schluss ziehen können, dass sich die Heuernte leicht mit einer Arbeitsstärke von 10 Aussenarbeitern hätte bewältigen lassen. Ein entsprechender Gedankengang führt zu demselben Ergebnis hinsichtlich der Getreideernte.

Untersucht man nach den obigen Prinzipien, wie sich die Verhältnisse bei einer Arbeitsstärke von nur 9 Mann gestaltet hätten, so ergibt sich als wahrscheinlich, dass sogar diese Arbeiterzahl ausgereicht hätte. Allerdings gilt dies bloss für das von dem Diagramm repräsentierte Jahr. Um die Frage nach der Grösse der erforderlichen Arbeitsstärke während eines Durchschnittsjahrs beantworten zu können, sind Diagramme nötig, die sich auf Arbeitsbuchführung während mehrerer Jahre gründen. Wie solche Diagramme aufzustellen sind, ist oben dargelegt worden.

In dem Masse, wie die Abschnittseinteilung der Diagramme von einem Tag zu drei oder sechs Tagen usw. übergeht, tritt eine immer mehr zunehmende Nivellierung der Arbeitskurve ein. Die scharfen Übergänge verwischen sich, so dass sich die Grenzen der verschiedenen Arbeitskategorien gegeneinander

mehr ausgleichen. Die Täler werden weniger tief, aber dafür breiter; die Spitzen nehmen an Höhe ab und an Breite zu. Je längere Zeitabschnitte man wählt, um so mehr vermischen sich auch die verschiedenen Arbeitskomplexe der Saison. Wenn ein Zeitabschnitt, der ursprünglich z. B. den frühesten Teil der Heuernte umfasst hat, länger gemacht wird, kann ein Teil der vor der Heuernte liegenden, an »übriger Arbeit« reichen Periode mit dem ersteren zusammenfliessen. Das Resultat ist, dass scheinbar eine grosse Menge »übrige Arbeit« verrichtet worden ist, während die Arbeit in der Heuernte vorsichging. Dies erweckt den Anschein, dass die Arbeitsstärke zu der fraglichen Zeit unnötig gross gewesen ist, denn eine wohlabgewogene Arbeitsstärke soll ja möglichst nicht grösser sein, als dass sie gerade den Ansprüchen genügt, die von der zeitgebundenen Arbeit bei eiligeren Gelegenheiten, wie z. B. der Heuernte, gestellt werden. Das eingehendere Diagramm zeigt in einem solchen Fall sofort, dass der hauptsächliche Teil der »übrigen Arbeit« vor Beginn der Heuernte ausgeführt worden ist, während man die Arbeit danach auf die Heubergung konzentriert hat. Die Verhältnisse während der letzteren sind auch in hohem Grade normierend für den Arbeitsbedarf.

Eine geringere Verlängerung des Zeitabschnitts braucht jedoch nicht besonders nachteilig auf die Anwendbarkeit des Diagramms für solche Analysen einzuwirken wie die oben auf Grund von Alternative A für das Gut Nr. 633 vorgenommene. Eine Untersuchung nach Alternative B mit Dreitageeinteilung ergibt nämlich dasselbe Resultat wie A, d. h., dass 9 Mann die für den Pflanzenbau zweckmässige Arbeitsstärke sind. Das Dreitagediagramm lässt es jedoch, im Vergleich mit dem Eintagsdiagramm, als wesentlich einfacher erscheinen, den Betrieb mit nur 9 Mann durchzuführen. Der Sechstagesabschnitt erweist sich in diesen Fall als so wenig zuverlässig, dass sich seine Anwendung nicht verteidigen lässt. Unter solchen Umständen versteht es sich von selbst, dass auch die Halb- und Ganzmonatsdiagramme nicht brauchbar sind.

Eine Detailanalyse des Diagramms mit Eintageseinteilung für

Nr. 826 (Fig. II, ganz oben) deutet darauf hin, dass auch hier 9 Mann für den Pflanzenbau genügen würden. .

Mit Rücksicht auf die Kosten sind die Alternativen mit längeren Zeitabschnitten als 1 Tag nicht graphisch wiedergegeben. Die Verlängerung der Periode des Diagramms hat jedoch grundsätzlich ganz dieselben Konsequenzen wie bei dem vorher behandelten Gut. Das Dreitage-diagramm lässt es also als noch leichter erscheinen, den Betrieb mit 9 Mann durchzuführen, als das Eintagsdiagramm. Nicht einmal eine so geringe Arbeitsstärke wie 8 Mann erscheint nach dem Dreitage-diagramm ganz ausgeschlossen. Schon ein so detailliertes Diagramm wie das mit Einteilung in drei Tage ist also in diesem Falle nicht ganz zuverlässig. Diagramme mit noch längeren Perioden können unter solchen Umständen nicht als anwendbar betrachtet werden.

Nach derselben Methode, wie sie oben hinsichtlich der menschlichen Arbeit auf den Gütern Nr. 633 und 826 angewandt wurde, ist der Bedarf an Arbeitspferden in den Betrieben 633 und 819 untersucht worden. Das Ergebnis war dasselbe wie bei der menschlichen Arbeit: Für das eine Gut erwies sich nämlich das Dreitage-diagramm als eingehend genug, um ein zuverlässiges Resultat der Analyse zu ermöglichen, während bei dem andern Betrieb nur die tägliche Registrierung der Arbeit die Grundlage eines einigermaßen sicheren Urteils bilden konnte.

Aus der Detailanalyse des Arbeitsbedarfs sowie aus den Anforderungen an die Grösse der Arbeiter- und Zugtierstärke in den behandelten Betrieben hat sich ergeben, dass in zwei Fällen — hinsichtlich der Arbeiterzahl bei Nr. 633 und der Zugtierstärke bei Nr. 819 — das Dreitage-diagramm genügend eingehend war, um eine befriedigende Berechnung der ausreichenden Mindestzahl der Arbeitskräfte zu gestatten. Dasselbe Resultat ergab sich bei einer Untersuchung über die Zugarbeit in einem südschwedischen Betrieb, obgleich derselbe eine deutlich unebenere Arbeitskurve aufwies als die beiden Södermanland-Güter. In den beiden anderen oben behandelten

Fällen, welche die menschliche Arbeit in Betrieb Nr. 826 und die Zugarbeit in Nr. 633 betrafen, erwies sich dagegen der Dreitageabschnitt als zu lang, um eine irreführende Entstellung des Bildes des Arbeitsverlaufes auszuschliessen. Diese Entstellung beruht auf den starken Schwankungen, die von einem Tage zum anderen in bezug auf die Art und Menge der geleisteten Arbeit auftraten. Die Möglichkeit solcher Schwankungen wird sich nie ausschalten lassen, solange sich die Diagramme nur auf die Arbeitsbuchführung eines Jahres stützen. Wenn dagegen die Diagramme auf Grund von mehrjährigen Aufzeichnungen hergestellt werden, wird sich die Kurve auch auf dem eingehendsten Diagramm automatisch ausgleichen, weshalb der Unterschied zwischen dem Aussehen des Eintags- und dem des Dreitagediagramms von vornherein geringer ist.

Aus den angeführten Umständen dürfte man den Schluss ziehen können, dass, solange man es mit Arbeitsbuchführung für nur ein Jahr zu tun hat, die oben angewandte analytische Methode ein richtiges Resultat bei Beurteilung der zulässigen Mindestgrösse der Arbeiter- bzw. Zugtierzahl bloss gewährleisten kann, falls tägliche Registrierung der Arbeit stattfindet. Für Diagramme auf Grund mehrjähriger Aufzeichnungen dürften sich Abschnitte von mindestens drei Tagen durchaus verteidigen lassen.

Die Diagramme können indes, wie bemerkt, auch benutzt werden, um direkt die Mindestgrösse der Arbeiter- oder Zugtierzahl nachzuweisen, die in einem Betrieb für die Durchführung des Pflanzenbaues erforderlich ist. Bei sukzessiver Verlängerung der Einteilungsperioden verschwinden allmählich mit der allgemeinen Nivellierung der Kurve die kurzdauernden Spitzen derselben für zeitgebundene Arbeit, welche aus zufälligen Anlässen entstanden sind. Diesen kurzdauernden Spitzen ist keine entscheidende Bedeutung bei Bestimmung der erforderlichen Anzahl von Arbeitskräften beizumessen. Die letztere ist in Betrieben mit grösserer Arbeitsstärke als absolut notwendig etwas niedriger als die höchste Spitze der detaillierten Arbeitskurve und liegt auf dem Gipfelpunkt einer mehr ab-

gerundeten Kurve. Für die Anwendbarkeit des Diagramms bei der hier in Rede stehenden Methode, die geeignete Anzahl Arbeitskräfte zu bestimmen, ist entscheidend, wie weit diese Abrundung getrieben wird, d. h. wie viel länger als einen Tag die Zeitabschnitte des Diagramms gemacht werden.

Ein Vergleich der Diagramme über menschliche Arbeit und Pferdearbeit in der hier behandelten Betrieben zeigt, dass die Tageskurve für die Arbeit im Pflanzenbau wesentlich ebener für die menschliche Arbeit als für die Zugarbeit verläuft. Die Erklärung für diese Regel, welche ziemlich weitgehende Gültigkeit haben dürfte, ist bereits in anderem Zusammenhang gegeben worden. Je ebener eine Arbeitskurve von Anfang an ist, um so geringer muss offenbar der nivellierende Einfluss verlängerter Perioden des Diagramms sein. Eine stark unebene Kurve verliert schon bei ziemlich kurzen Zeitabschnitten ihren ursprünglichen Charakter.

Nach dem zuletzt Gesagten dürfte also zu erwarten sein, dass in den Diagrammen über den Aufwand von menschlicher Arbeit die Perioden zweckmässig länger gemacht werden können als bei der Zugarbeit, ohne dass die Kurve ihre Fähigkeit verliert, notdürftig die richtige Anzahl Arbeitskräfte beim Pflanzenbau anzugeben. In den behandelten Beispielen erweist sich diese Vermutung auch als stichhaltig.

Der Betrieb Nr. 633 würde laut Analyse 9 Mann für den Pflanzenbau erfordern. Fig. II zeigt für dieses Gut in der Alternative mit täglicher Arbeitsregistrierung, dass die Arbeitsstärke im Pflanzenbau maximal 12 Mann je Tag betragen hat. Bei Verlängerung der Periode auf drei bzw. sechs Tage sinkt diese Ziffer auf 10,7 bzw. 10,5 Mann. In der Alternative mit Halbmonatseinteilung ist die höchste Spitze der Kurve auf 8,5 Mann gesunken. Da das Monatsdiagramm einen Bedarf von nur 8 Mann ausweist, kommt also das Halbmonatsdiagramm mit seinen 8,5 Mann dem richtigen Wert am nächsten. Da die Arbeitsstärke in ganzen Mann zu berechnen ist, würde die letztgenannte Alternative des Diagramms andeuten, dass 9 Mann zur Verfügung stehen müssen. Auch für den Betrieb Nr. 826

macht sich diese Tendenz geltend. Nach dem Diagramm beträgt die Maximalgrösse der Arbeitsstärke im Pflanzenbau 10 Mann. Bei den nicht graphisch wiedergegebenen Alternativen mit drei und sechs Tagen sowie einem halben bzw. einem ganzen Monat ist die entsprechende Arbeiterzahl 9,5; 9,3; 8,8 bzw. 7,7 Mann. Da auch in diesem Betrieb 9 Mann die geeignete Arbeitsstärke ausmachen würden, kommt auch in diesem Fall die Halbmonatseinteilung der Wahrheit am nächsten.

Eine nach dieser Methode ausgeführte Untersuchung über die erforderliche Pferdezahl ergibt für den einen Betrieb, dass die Sechstageeinteilung die beste ist. Für den anderen erweisen sich die Sechstage- und die Halbmonatseinteilung ungefähr als gleich geeignet. Eine Periode von 10 Tagen gibt hier das beste Resultat.

Die zuletzt behandelte Methode, die richtige Anzahl Arbeitskräfte für einen Betrieb zu bestimmen, ist bequem, kann aber nur ungefähre Ergebnisse liefern, und zwar u. a. wegen des grossen zufallsartigen Einflusses, den die Länge und Lage der Zeitabschnitte haben können. Eine Periodenlänge, die unter allen Umständen ein völlig zuverlässiges Resultat bei dieser schematischen Methode gewährleistet, lässt sich deshalb nicht angeben. Aus den wenigen behandelten Beispielen dürfen vielleicht nicht allzu weitgehende Schlüsse gezogen werden. Verschiedenes scheint jedoch dafür zu sprechen, dass für praktische Zwecke Zeitabschnitte von einem halben Monat für menschliche Arbeit und Perioden von 6 bis eventuell 10 Tagen für Pferdearbeit angemessen sind. Was die letztere betrifft, sprechen auch die Erfahrungen von dem früher erwähnten südschwedischen Betrieb für den Abschnitt von 6 Tagen.

Berechnungen über die arbeitswirtschaftliche Seite von Betriebsumstellungen.

Die Analyse des Arbeitsaufwandes, die man durch Diagramme fördern will, hat auch andere Zwecke als die Berech-

nung der geeigneten Grösse der Arbeiter- und Zugtierstärke. Diese sind in erster Linie:

die Zusammensetzung¹ des bisherigen Arbeitsaufwandes zu beleuchten und dadurch die Einzelheiten im Wirtschaftsbetrieb festzustellen, deren Rationalisierung vor allem wirtschaftlich lohnend sein muss;

Unterlagen für die Beantwortung⁵ der Frage zu beschaffen, wie eine gedächte Veränderung des Wirtschaftsbetriebs vermutlich wirken wird;

zu zeigen, wie eine vorgenommene Änderung des Betriebsplanes den Arbeitsbedarf und die Arbeitsverteilung beeinflusst hat.

Auch die Arbeitsdiagramme, die einem der drei soeben erwähnten Zwecke dienen sollen, dürften, wenn man vollen Nutzen von ihnen haben will, auf eine kürzere Periodeneinteilung als Monate zu gründen sein. In allen diesen drei Fällen sind offenbar hinsichtlich der Länge der Zeitabschnitte ungefähr dieselben Forderungen zu stellen. Auch die mit diesen Diagrammen verfolgten Zwecke sind sehr nahe verwandt. Der dritte besteht ja nur darin, nachträglich die Wirkung einer in den beiden anderen Fällen vorausbeurteilten Massnahme nachzuprüfen.

Die Betriebsumstellungen, um die es sich in den genannten Fällen handelt, lassen sich in zwei grundsätzlich verschiedene Gruppen einteilen. Die eine umfasst Änderungen des Betriebsplanes von der Art, dass sich der Arbeitsbedarf bei gleichbleibender Arbeitstechnik in bezug auf seine Grösse oder die Zeit seines Eintritts ändert. Hierher gehören z. B. die Verwandlung von Acker in Weide oder umgekehrt, der Ersatz einer auf dem Acker angebauten Frucht durch eine andere oder Übergang von einer späten zu einer frühen Sorte derselben Fruchtart. Die andere Gruppe enthält Massnahmen, die auf dem Gebiet der Arbeitstechnik liegen und von solcher Art sind, dass sie die Ansprüche an die Anzahl zur Verfügung stehender Arbeitskräfte verändern, ohne dass der Anbauplan irgendeine Veränderung erfährt. Es soll also ungefähr die-

selbe Arbeitsmenge im physischen Sinne zu denselben Zeiten wie vor der Änderung geleistet werden, aber infolge anderer Arbeitsmethoden, Geräte oder Maschinen ist nach der Umstellung nicht mehr dieselbe Arbeitsstärke erforderlich.

Beim Übergang von einer frühen zu einer späteren Getreide-sorte muss man z. B., um das Resultat mit Sicherheit nachzuweisen, die Arbeitsmengen, die in den beiden Fällen notwendig sind, zeitlich abgrenzen können. Sehr gewöhnlich dürfte es sein, dass sämtliche Getreidearten und -sorten innerhalb ein und desselben Monats reifen. Obgleich eine sorgfältige Sortenwahl eine beachtenswerte Rolle für eine gute Arbeitsverteilung spielen kann, würde unter solchen Umständen ein auf Monateinteilung gegründetes Arbeitsdiagramm nicht im geringsten durch die Veränderung beeinflusst werden. Soll das Resultat der letzteren hervortreten, muss man offenbar so kleine Einheiten für die Periodeneinteilung wählen, dass sich die Verteilung des Arbeitsbedarfs im Lauf des Monats verfolgen lässt. Dasselbe gilt z. B. bei der Beurteilung der Konsequenzen einer Mechanisierung. Durch Einführung von Maschinen für die Streuung des natürlichen Dugges auf der Brache während der ersten Junihälfte können beispielsweise etliche Männertage gespart werden. Im letzten Teil desselben Monats, wenn die Heuernte einsetzt, herrscht jedoch ein grosser Arbeitsbedarf, und alle vorhandenen Arbeitskräfte sind unumgänglich nötig. Unter solchen Umständen vermindert sich in hohem Grade die Bedeutung der Mechanisierung der Dungstreuung. Die Arbeitsstärke kann ja nicht reduziert werden, weil sonst die Heuernte nicht rechtzeitig bewältigt werden könnte. Ein Diagramm, welches die Verteilung der Arbeiten während des Monats nicht berücksichtigt, würde in diesem Fall — wenn man diesen Monat als repräsentativ für die höchste Arbeitsspitze des Jahres betrachtet — den Anschein erwecken, dass maschinelle Dungstreuung wirtschaftlich vorteilhaft sei, weil dadurch die während des Monats für Dungstreuung und Heuernte zusammen erforderliche Arbeitsmenge vermindert werden könnte. Die Höhe der Monatssäule für diese beiden Arbeiten würde

ja abnehmen. Hätte sich das Diagramm auf kürzere Zeitabschnitte gegründet, so wäre sogleich in den Augen gefallen, dass der Arbeiterbedarf nur im Beginn des Monats gesunken ist, aber in dessen späterem Teil keinerlei Beeinflussung erfahren hat.

Die Frage ist nun, wie viel kürzer als einen Monat die Zeitabschnitte des Diagramms zu wählen sind und von welchem Gesichtspunkt man dabei auszugehen hat. Die geringste Beachtung verdienen offenbar die gar nicht oder nur wenig zeitgebundenen Arbeiten. Wenn von einer nicht zeitgebundenen Arbeit 26 Tagewerke während eines Monats ausgeführt werden müssen, ist es offenbar für die betreffende Arbeit gleichgültig, ob sie von 26 Mann an einem Tage oder von einem Mann unter Anwendung aller 26 Arbeitstage des Monats verrichtet wird. Unter solchen Umständen bestehen keine besonderen Forderungen, wie eingehend das Arbeitsdiagramm den Arbeitsprozess darzustellen hat. Gehen wir nun zu dem anderen Extrem, den sehr streng zeitgebundenen Arbeiten, über, so ist es klar, dass diese das eingehendste Diagramm erfordern. Will man ein wirklichkeitsgetreues Bild vom Verlauf des Betriebes bekommen, so ist es offenbar notwendig, dass in dem Diagramm die Ausführung der Arbeiten, die nach der Ordnung der Natur innerhalb eines kurz bemessenen Zeitraums erledigt werden müssen, auch auf diesen Zeitraum lokalisiert wird. Das Monatsdiagramm gibt überhaupt nicht an, an welchem Tag des Monats eine bestimmte Arbeit verrichtet worden ist, während das Tagesdiagramm dies auf den Tag genau ausweist.

In der Landwirtschaft dürfte das Mähen von Getreide eine der am allermeisten zeitgebundenen Arbeiten sein. Nicht einmal diese Arbeit ist jedoch so unbedingt an ein bestimmtes Stadium des Reifeprozesses gebunden, dass die Ausführung der Arbeit nicht ohne Nachteil um einen oder einige Tage verschoben werden könnte. Wenn deshalb die gesamte Ernte einer bestimmten Getreideart in einem Betrieb mit verhältnismässig grossem Arbeitsaufgebot an einem oder zwei Tagen gemäht wird, so werden die genannten Tage eine gewisse

Arbeitsspitze (wenigstens hinsichtlich der Zugtiere) für das betreffende Getreide aufweisen. Es unterliegt jedoch kaum einem Zweifel, dass diese spezielle Arbeit innerhalb befriedigender Zeit auch von einer kleineren Arbeitsstärke als der hätte ausgeführt werden können, welche die erwähnte Spitze der Arbeitskurve hervorgerufen hat. Dies hätte dadurch geschehen können, dass man die Arbeit auf einen etwas längeren Zeitraum verteilt hätte. Statt z. B. an zwei Tagen von zwei Arbeitern mit zwei Mähbindern und sechs Pferden hätte sich die Arbeit von einem Mann mit einem Mähbinder und drei Pferden an vier Tagen ausführen lassen. Man hätte z. B. die Arbeit einen Tag früher beginnen und einen Tag später beenden können.

Das Beispiel soll nur zeigen, dass die absolute Bindung einer Arbeit gerade an den Tag, an dem sie ausgeführt wurde, nicht notwendig und wahrscheinlich auch nicht empfehlenswert ist. Dass eine bestimmte — auch sehr streng zeitgebundene — Arbeit an einem gewissen Tage verrichtet wurde, kann ebenso gut auf einem Zufall wie auf zwingender Notwendigkeit beruhen. Es scheint also nicht unzulässig zu sein, dass die Periodeneinteilung des Diagramms eine gewisse Variationsbreite besitzt, innerhalb welcher eine und dieselbe Tagesarbeit ihre Wirkungen geltend machen kann. Wenn man diese Variationsbreite zu gross macht, beginnen jedoch allmählich die Nachteile des Monatsdiagramms in Erscheinung zu treten. Der von manchen Autoren benutzte Sechstageabschnitt ist natürlich günstiger als die Monatsperiode. Bei Vereinigung der Arbeitstage zu Gruppen von sechs Tagen kann eine Arbeit, die an einem bestimmten Tag ausgeführt worden ist, schlimmstenfalls ihre Wirkungen über die nächstvorhergehenden oder nächstfolgenden fünf Tage erstrecken. Im Durchschnitt aller denkbaren Fälle erstreckt sich die Wirkung zwei und einen halben Tag nach jeder Richtung von dem Tage, an dem die Arbeit faktisch geleistet worden ist. Eine solche Variationsmöglichkeit ist ja an und für sich nicht besonders abschreckend, zumal das Mähen von Getreide ohne allzugrosse Verlustgefahr auf einen der vier bis sechs ersten Tage nach der Erntereife

verlegt werden können dürfte. Man muss jedoch auch in Betracht ziehen, dass die Erntearbeit, die in den Arbeitsbuchführungen gebucht ist, oft nicht zu dem idealen Zeitpunkt stattgefunden hat, sondern sich bisweilen der Grenzen der zulässigen Variation zu nähern beginnt. Wenn zu dieser in der Praxis vorkommenden weniger zweckmässigen Zeit für das Mähen des Getreides noch die scheinbare Verschiebung der Arbeitszeit tritt, die das Sechstagediagramm ermöglicht, kann das letztere dazu beitragen, dass Schlussfolgerungen gezogen werden, die der Wirklichkeit nicht entsprechen.

Mit Rücksicht auf das zuletzt Gesagte dürfte eine weitere Verkürzung des Zeitabschnittes zu befürworten sein. Benutzt man die auf Fig. II B verwendete Dreitageperiode, so wird eine Arbeit, die an einem bestimmten Tag ausgeführt worden ist, ihre Wirkungen auf dem Diagramm schlimmstenfalls zwei Tage vorwärts oder rückwärts in der Zeit geltend machen. Durchschnittlich beträgt die Abweichung einen Tag. Die Variation, die dabei zugelassen wird, ist nicht so gross, dass sie nicht ohne weiteres auch bei so stark zeitgebundenen Arbeiten wie das Mähen von Getreide als erlaubt betrachtet werden könnte.

Zusammenfassendes Urteil über verschiedene Zeitabschnittlängen.

Zusammenfassend kann man über die Zweckmässigkeit der verschiedenen zur Anwendung gelangten Diagrammperioden sagen, dass sie sämtlich, richtig für ihre speziellen Zwecke angewendet, berechtigt sein können. Was zunächst die Berechnung der *normalen Grösse der menschlichen Arbeitsstärke* betrifft, so dürfte dieselbe sehr wohl auf Grund von Erfahrungszahlen nach Monateinteilung geschehen können. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass eine gewisse Menge »übrige Arbeit« auch während der am meisten durch den Pflanzenbau belasteten Monate geleistet werden muss. Ferner wird vorausgesetzt, dass die angewendeten Zahlen durch Beobachtungen in Betrieben

mit mässiger Arbeitsstärke gewonnen sind. Überreichlicher Vorrat an Arbeitskraft bewirkt oft, dass die zeitgebundenen Arbeiten auf eine besonders kurze Zeit zusammengedrängt werden, worauf um so mehr »übrige Arbeit« in Angriff genommen werden muss, um die Zeit bis zur nächsten eiligeren Periode auszufüllen. Besteht die Vermutung, dass die Betriebe, von denen das Primärmaterial für die Feststellung der Erfahrungszahlen stammt, mit unnormal grosser Arbeitsstärke ausgerüstet sind, so müssen die Zeitabschnitte verkürzt werden. Macht man die Perioden genügend kurz, so kann man die Schwankungen im Umfang der zeitgebundenen Arbeiten ablesen und sich ein Urteil darüber bilden, eine wie grosse Arbeitsstärke erforderlich sein würde, um den betreffenden Arbeitskomplex in angemessener Zeit bewältigen zu können.

Wie bereits dargelegt wurde, ist die Fähigkeit des Monatsdiagramms, Aufschluss über die für die Bewirtschaftung des Betriebes *normaliter erforderliche Pferdezahl* zu geben in der Regel nicht sonderlich gross. Die gesamte Arbeitskraft der Pferde wird nämlich infolge verschiedener Umstände nur verhältnismässig selten an sämtlichen Arbeitstagen eines Monats ausgenutzt. Dies gilt auch für Betriebe mit mittलगrossem Pferdebestand. Infolgedessen liegt die Zahl der während des Monats insgesamt geleisteten Pferdestunden unter derjenigen, die von demselben Pferdebestand theoretisch geleistet werden könnte. Würde die nötige Pferdezahl ausschliesslich auf Grund der geleisteten Pferdestunden berechnet werden, so würde man deshalb einen zu niedrigen Wert für die Grösse des erforderlichen Pferdebestandes bekommen. Aus diesen Grund empfiehlt es sich, bei Berechnungen über die geeignete Pferdezahl kürzere Diagrammperioden zu wählen als einen Monat. Geschieht dies, so kommen die Schwankungen in der Ausnutzung der Pferde während des Monats besser zum Ausdruck. Hier gilt also dasselbe, was oben im Zusammenhang mit der Berechnung der menschlichen Arbeitsstärke hervorgehoben wurde, wenn die Unterlage für die Berechnungen von Betrieben mit besonders reichlicher Arbeitskraft stammt. Indes gibt es Be-

triebe, wo die Arbeitskraft der Pferde nahezu ebenso gut ausgenutzt wird wie die der Menschen. In solchem Falle besteht natürlich kein Unterschied in der Anwendbarkeit des Monatsdiagramms.

In den Fällen, wo das Arbeitsdiagramm als Grundlage einer *detaillierten Untersuchung* über den Umfang der geringsten Arbeiter- oder Zugtierstärke dienen soll, die für die richtige Gestaltung des Pflanzenbaues in einem Betrieb erforderlich ist, dürften, wenn das Primärmaterial aus einem einzigen Jahre stammt, nur Abschnitte von einem Tage zu benutzen sein. Perioden von ungefähr drei Tagen dürften jedoch wohl am Platze sein, wenn sich die Untersuchung auf ein mehrjähriges Material stützt.

Wenn das zuletzt erwähnte Ziel mit der an und für sich weniger sicheren, aber bequemen Methode erreicht werden soll, nach welcher die höchste Spitze der Arbeitskurve direkt die Anzahl der erforderlichen Arbeitskräfte angeben soll, scheint das Halbmonatsdiagramm für menschliche Arbeitskraft zu genügen, während die Abschnitte für die Zugarbeit auf sechs oder möglicherweise etwas mehr Tage zu beschränken sind.

Soll das Diagramm dazu dienen, die Folgen von Betriebsumstellungen zu prüfen oder zu veranschaulichen, scheint das Dreitagediagramm seine Aufgabe gut zu erfüllen.

Spezifizierung der registrierten Arbeit.

Solange das Arbeitsdiagramm nur für Berechnungen über die erforderliche Anzahl Arbeiter oder Zugtiere benutzt werden soll, genügt es, wenn die während der Zeitabschnitte verrichteten Arbeiten in zwei Gruppen eingeteilt werden: zeitgebundene und nicht zeitgebundene. Zu den zeitgebundenen können im wesentlichen alle Arbeiten gerechnet werden, die während der Vegetationsperiode direkt im Dienst des Pflanzenbaues stattfinden. Hauptsächlich diese Arbeiten müssen bei der Entscheidung ausschlaggebend sein.

Soll dagegen die Anwendung des Diagramms erweitert werden und dasselbe als Hilfsmittel bei der Beurteilung von Massnahmen dienen, die auf *Betriebsumstellungen* in dem einen oder anderen Punkte abzielen, so muss eine weitere Einteilung der Arbeit in verschiedene Gruppen erfolgen. In dieser Beziehung scheinen sich zwei Schulen gebildet zu haben. Die eine legt das Gewicht auf die Art der Arbeit, z. B. Pflügen, Eggen, Säen und Transportarbeiten, ohne sich besonders um die Fruchtart zu kümmern, für welche die Arbeit ausgeführt worden ist. Die andere Schule lässt die Art der Arbeit ganz ausser acht und gründet die Gruppeneinteilung der Arbeiten ausschliesslich auf die Art der Frucht. Man unterscheidet dann zwischen Arbeiten für Winterweizen, Winterroggen, Sommergetreide verschiedener Art, Hackfrüchte, Kartoffeln, Weide usw.

Beide Methoden können jede für sich zu Resultaten führen. Die ideale Lösung der Probleme der Arbeitswirtschaft kann indes kaum gefunden werden, ohne dass man beide Wege gleichzeitig beschreitet. Wenn sich z. B. herausstellt, dass eine unverhältnismässig hohe Spitze der Arbeitskurve während der Frühjahrsbestellung besteht, so kann dieselbe im wesentlichen auf zwei Arten beseitigt werden; entweder dadurch, dass das Arbeitsverfahren bei der Frühjahrsbestellung irgendwie rationalisiert und der Bedarf an Arbeitskräften in dieser Weise gesenkt wird, oder dadurch, dass man die im Frühjahr bestellte Fläche verkleinert und das freigemachte Areal für Wintergetreide, Klee gras oder eventuell, Brache verwendet. Bei der Einteilung der verbrauchten Arbeitsmenge nach der Art der Arbeit wird die Durchführung der Rationalisierung mit Hilfe des Diagramms nur auf dem ersten Wege erleichtert. Das Diagramm sagt hier direkt, welche Arbeiten die Spitze der Kurve zustande gebracht haben. Hierauf hat man zu entscheiden, hinsichtlich welcher von diesen Arbeiten in erster Linie Massnahmen zu ergreifen sind, um den Arbeitsbedarf zu vermindern. Die solchen Diagrammen zugrundeliegende Arbeitsbuchführung ist ausserordentlich einfach. Dazu ist nämlich bloss erforderlich, dass die Anzahl der Arbeitsstunden aufge-

zeichnet wird, die von den verschiedenen Arbeiter- und Zugtierkategorien täglich bei Dungstreuung, Eggen, Säen, Walzen usw. ausgeführt worden sind.

Wenn dagegen die im Diagramm nachgewiesene Gesamtsumme von Arbeitsstunden ausschliesslich nach den Früchten oder sonstigen Zwecken eingeteilt ist, für welche die Arbeit ausgeführt wurde, so kann natürlich die Darstellung nicht besonders viel über den Umfang und die Art der verschiedenen Arbeiten sagen, die für die betreffenden Zwecke verrichtet worden sind. Bei Versuchen einer Rationalisierung des Betriebes, d. h. Ausgleicheung der Arbeitskurve, hat man in dem obigen Beispiel betreffend die Frühjahrsbestellung in der Weise zu verfahren, dass man die Frucht, die sich am besten für Einschränkung des Anbaues eignet, ausfindig macht. Nachdem man deren Anbau beschränkt hat, wird der Arbeitsbedarf während der Frühjahrsbestellung sinken. In welchem Umfang der Arbeitsbedarf vermindert wird, lässt sich ungefähr nach dem Diagramm beurteilen. Eine Herabdrückung des Arbeitsbedarfs für die Frühjahrsbestellung nach dieser Methode bedeutet jedoch nicht eine ebenso grosse Verminderung des gesamten Jahresarbeitsaufwandes des Betriebes. Was erreicht wird, ist nur eine Verschiebung von Arbeitsbedarf von einer Jahreszeit auf eine andere. Hat man Sommergetreide durch Wintergetreide ersetzt, so ist der Arbeitsbedarf vom Frühjahr auf den Herbst verlegt worden. Ist Klee gras an die Stelle von Sommergetreide getreten, so werden die Ansprüche an die Arbeitsstärke vom Frühjahr auf die Zeit der Heuernte verschoben usw. Im letzteren Fall wird allerdings auch Zeit bei der Getreideernte gespart. Dies ist jedoch prinzipiell unwichtig. Wäre die unerwünschte Spitze der Arbeitskurve statt bei der Frühjahrsbestellung während der Getreideernte aufgetreten, so hätte die Arbeitskurve dadurch ausgeglichen werden können, dass man eine gewisse Fläche Getreide z. B. durch Hackfrüchte ersetzt hätte, und die totalen Arbeitskosten hätten gesenkt werden können, obgleich die Hackfrüchte erheblich mehr Arbeit fordern als das Sommergetreide.

Eine richtige Vorausbeurteilung der Folgen, welche die Vertauschung einer Frucht mit einer andern haben wird, setzt natürlich auch voraus, dass man die Ansprüche der als Ersatz dienenden Frucht an die Arbeitsstärke während verschiedener Zeiten der Vegetationsperiode kennt. Die Arbeitsbuchführung, auf die sich Berechnungen dieser Art stützen sollen, kann gleichfalls sehr einfach sein. Die täglich im Dienst des Pflanzenbaues aufgewendete Arbeitsmenge braucht ja nur auf die verschiedenen Früchte verteilt zu werden, damit bei Aufstellung des Arbeitsdiagramms die gewünschte Differenzierung durchgeführt werden kann.

Eine systematische Arbeitsbuchführung, welche sowohl die Art der Arbeit als die verschiedenen Früchte berücksichtigt, gibt es meines Wissens in Schweden noch nicht in nennenswertem Umfang. Im Institut für Wirtschaftslehre der Landwirtschaftlichen Hochschule sind jedoch Massnahmen getroffen worden, um von einigen Betrieben solche Angaben zu sammeln, die dann als Unterlage für weiteren Ausbau der Methodik bei Behandlung der arbeitswirtschaftlichen Probleme dienen können.

Das Harmonogramm.

In Polen hat sich eine besondere Form für graphische Veranschaulichung des Arbeitsprozesses ausgebildet: sog. Harmonogramme. Diese bestehen in Eintagsdiagrammen von dem in dieser Arbeit behandelten Typus, die jedoch durch einen Teil ergänzt sind, der das Fortschreiten der einzelnen Arbeiten auf einem jeden der verschiedenen Schläge des Betriebes wiedergibt. Über dem Eintagsdiagramm werden auf dem Papier so viele horizontale Streifen abgetragen, wie der Betrieb Schläge hat. Die Höhe eines jeden solchen Streifens entspricht der Fläche des betreffenden Schlages. Die vertikalen Linien, die auf dem Eintagsdiagramm die einzelnen Tage trennen, gehen auch durch die den Schlägen entsprechenden Streifen, wodurch

letztere in so viele Abschnitte geteilt werden, wie das Jahr Tage hat. Durch Kurven in den auf diese Weise eingeteilten Streifen wird dann der Arbeitsprozess veranschaulicht.

Soll z. B. ein Schlag gepflügt werden, so wird die Kurve für das Pflügen von dem Punkt der Basislinie des Streifens, wo die Arbeit ihren Anfang nahm, schräg nach oben bis zur oberen Grenzlinie des Streifens gezogen. Ist die Arbeit rasch betrieben worden, so steigt die Kurve steil. Bei geringerer Arbeitsgeschwindigkeit hat sie einen flacheren Verlauf. Unterbrechung der Arbeit ist daran kenntlich, dass die Kurve horizontal verläuft.

Durch Benutzung solcher Harmonogramme kann offenbar der Fortgang jeder einzelnen Arbeit sehr genau verfolgt werden. Sie werden auch empfohlen für die Aufstellung vorläufiger Pläne über die Disposition der Arbeit und der Arbeitsstärke während der kommenden Saison. Wenn man bei diesen Vorschlägen einen Zeitraum einkalkuliert, der den durch Naturverhältnisse bedingten Hindernissen für die Ausführung der Arbeiten entspricht, braucht man keine besondere Zeit für »übrige Arbeit« anzusetzen und kann den entworfenen Plan befriedigend einhalten.

Sammanfattning.

För att åskådliggöra jordbrukets arbetsbehov och detsammans fördelning i tiden användes med fördel diagramm. Dessa karakteriseras av att på en horisontell tidsskala upprättas staplar, vars höjd återspegla den arbetsmängd, som för olika ändamål utförts under en tidsperiod, motsvarande längden av stapeln bas på tidsskalan. Härvid ha av olika författare använts perioder, vars längd växlat mellan en dag och en kalendermånad.

— Omständigheten att tidpunkten för ett och samma arbetes infallande kan växla avsevärt år från år medför vid jämförelse mellan olika år vissa olägenheter vid användandet av kalendermånaden som grund för periodindelningen. En undersökning

har visat att variationen från år till år är ungefär lika stor å orter med kort vegetationsperiod som å orter med lång dylik. Månadsdiagrammet ställer sig därför icke gynnsammare på nordligare breddgrader än längre söderut.

När stora möjligheter till förskjutning i tiden av en egendoms arbetsbehov föreligger, måste vid återgivandet av dettas fördelning under ett normalår ett samordnande av år med olika tidighet möjliggöras. Detta sker lämpligen därigenom att den dag uppsökes på vilken resp. vårbruk, hö-, sädes- och rotfrukts-skörd under normala år brukar taga sin början. Med denna dag som utgångspunkt uppgöres en på kortare tidsperioder grundad bild av arbetsförloppet under resp. arbetskomplex.

Arbetsdiagrammet och de siffror, som ligga till grund för detsamma ha till ändamål 1) att möjliggöra ett beräkande av det normala arbets- samt arbetar- och dragarbehovet på en gård, 2) att bilda underlag för beräkningar över omfånget av den minsta arbetar- och dragarstyrka, som kan anses försvarlig och 3) att tjäna som underlag för prövning eller åskädliggörande av följderna av tänkta eller genomförda förändringar i driftsmetoden.

Normaltal beträffande det månatliga arbetsbehovet, vilka äro grundade på ett stort och representativt primärmaterial, kunna med fördel användas vid beräkning av det för en gård *normala* antalet av *mänskliga arbetskrafter*. Härvid måste dock hänsyn tagas även till de fyllnadsarbeten, vilka normalt förekomma under alla årstider. Omständigheten att dragarnas arbetskraft ofta utnyttjas ganska ojämnt gör, att beräkningar över *dragarantalet* icke alltid lämpligen kan grundas på normaltal för så långa perioder som hel månad.

Den erforderliga arbetar- och dragarstyrkans försvarliga *minimistorlek* kan med diagrammets hjälp fastställas på två sätt. Det ena grundar sig på en detaljanalys av arbetsförbrukningen under olika tidsavsnitt, den andra är mera schematisk och bygger på, att man direkt ur den av diagrammet anvisade arbetskurvan skall kunna avläsa det för arbetar- och dragarstyrkans minimistorlek normerande högsta anspråket på arbete.

En undersökning över den största längd hos diagrammens perioder, som lämpligen kan användas vid beräkningar av de bägge senast anförda slagen, har utförts på grundval av bl. a. de i fig. II återgivna diagrammen. Alternativt ha där prövats perioder på en, tre och sex dagar resp. halv och hel månad. Vid den detaljerade analysen, vilken lämnar det säkraste resultatet, visade sig endast endagsdiagrammet tillräckligt pålitligt. Detta gäller, när diagrammet grundar sig på endast ett års arbetsbokföring. För diagramm grundade på fleråriga anteckningar torde perioder på omkring tre dagar vara väl användbara. Vid den nyssnämnda, schematiska, men mindre säkra metoden synes halvmånadsdiagrammet vara tillräckligt detaljerat vid överväganden rörande de mänskliga arbetskrafternas antal, medan periodlängden för dragararbetets del bör inskränkas till sex eller möjligen något flera dagar.

Om diagrammet skall användas för prövning eller åskådliggörande av följderna av förändringar i driftsmetodiken, synes tredagarsdiagrammet väl försvara sin plats.

I den polska litteraturen beskrivas s. k. harmonogram, vilka på ett överskådligt sätt tyckas illustrera arbetets fortskridande på varje enskilt skifte och som även rekommenderas till användning vid arbetenas planering på längre sikt.

Literaturverzeichnis.

- BERDAL, Å., 1935. Motorisering av dragarbetet i norsk jordbruk. — Meddelinger fra Norges Landbrukshøiskole. Vol. XV.
- HELLSTRÖM, P., 1917. Norrlands jordbruk. Uppsala & Stockholm.
- HERRMANN, H. G., 1927. Der Aufwand an menschlicher Arbeit. Diss. Halle, Jordbruksatlas över Sverige. Stockholm 1937.
- LANDNER, K., 1909. Die Zeitliche Verteilung der Handarbeit in der Landguts-wirtschaft. — Landw. Jahrbücher Bd 38.
- MOORHOUSE, L. A., & JUVÉ, O. A., 1921. Labor and material requirements of field crops. — U. S. Dept Agric., Bull. No. 1000.
- MÜNZINGER, A., 1928. Die Arbeitskurven der einzelnen Feldfrüchte. — Deutsche Landw. Presse 1928, Nr. 1.
- NANNESON, L., 1936. Jordbruksekonomi. 3:e uppl. Stockholm.
- , 1923. Häst- och traktorarbete i jordbruket. Stockholm.

- PREUSSCHEN, G., 1935. Der Einsatz der Maschine in der Landwirtschaft. Berlin.
- RIES, L. W., 1930. Die wirtschaftlichen Grenzen der Treckeranwendung. — Landw. Jahrbücher Bd 71.
- SEIDLMAYR, E., 1927. Fruchtfolgen und die Aufstellung des Fruchtfolgeplanes. Berlin.
- TAYLOR, H. C., 1925. Outlines of agricultural economy. New York.
- TOMASZEWSKI, T., 1937. Harmonogram rolniczy i graficzne preliminarze robót polowych. — Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych Vol. XL.
- WEBER, R., 1930. Arbeitsbedarf und Arbeitsverteilung bei verschiedenem Anbauverhältnis der Früchte. Berlin.

Die Laktatmethode zur Bestimmung leichtlöslicher Phosphorsäure in Ackerböden.

Von H. EGNÉR, G. KÖHLER und F. NYDAHL.

Aus dem Chemischen Institut.

Während der Jahre, die seit Ausarbeitung der Laktatmethode (EGNÉR, 1932) verstrichen sind, hat dieselbe gewisse Modifikationen hinsichtlich der Laboratoriumstechnik erfahren. Durch Studien der Korrelation zwischen den Ergebnissen der Laktatmethode und denen der Feldversuche in einer sehr grossen Anzahl von Fällen hat man in der Landwirtschaftlichen Abteilung der Schwedischen Zentralanstalt wertvolle Erfahrungen über die praktische Anwendbarkeit der Methode gesammelt. Eine Beschreibung des jetzt in der Zentralanstalt angewendeten Analysenverfahrens erscheint deshalb am Platze, um so mehr, als die Methode in den letzten Jahren auch im Auslande ziemlich weitgehende Anwendung gefunden hat (RIEHM, 1938). Da es von ausserordentlicher Bedeutung für die Zuverlässigkeit der Resultate ist, dass die Laboratoriumsarbeit in der richtigen Weise stattfindet, ist die technische Beschreibung ausführlich gestaltet worden. Einzeländerungen können zwar in einigen Fällen vorgenommen werden, ohne dass dies die Ergebnisse beeinflusst, aber sie müssen mit grosser Vorsicht erfolgen und nur, wenn man sich völlig klar darüber ist, was sie bedeuten. Dasselbe gilt für die Fortlassung einer Reihe ergänzender Bestimmungen, die zu der »vollständigen Methode« gehören — Feuchtigkeitszahl, Glühverlust, Volumgewicht, Reaktionszahl, aber vielleicht entbehrt werden können, wenn es sich z. B. um eine erste rohe Kartie-

rung von in diesen Beziehungen gleichartigen, aber hinsichtlich des Phosphatbedarfs stark wechselnden Ackerböden handelt. Man darf indes nicht vergessen, dass bei vernünftiger Organisation der Laboratoriumsarbeit und zweckmässiger Ausrüstung (welche für diese ergänzenden Bestimmungen nicht teuer ist) nur ein kleinerer Teil der Kosten einer Bodenuntersuchung auf die Analyse selbst entfällt, der grössere Teil dagegen auf Probenahme und andere Feldarbeiten, Fracht, Probenpräparierung, Kontor- und Zeichenarbeiten.

Von den Änderungen und Ergänzungen der Technik und Anwendung der Laktatmethode, die nachstehend behandelt werden sollen, sind folgende die wichtigsten. Die Notwendigkeit, verschiedene Grenzzahlen für verschiedene Bodenarten zu verwenden (FRANCK, 1933), hat die Ansarbeitung einer Methode veranlasst, unter Vermeidung subjektiver Bodenklassifizierung eine Korrektion wegen des Einflusses der Bodenart auf die Grenzzahlen vorzunehmen (Vorläufige Mitteilung: EGNÉR & NYDAHL, 1935). Für gewisse alkalische Böden hat es sich als zweckmässig erwiesen, wiederholte Extraktion oder Extraktion mit erweitertem Verhältnis Lösung: Boden vorzunehmen. Der Einfluss der Temperatur bei Extraktion und Kolorimetrie wurde studiert. Es stellte sich heraus, dass die Einführung eines mit der Reaktionszahl des Bodens variierenden Korrektionsfaktors die Übereinstimmung mit den Feldversuchen verbesserte. Eine einfache photoelektrische Messmethode wurde ausexperimentiert, welche bei grossen Analysenserien rascher und bequemer arbeitet als die zuerst angewandte visuelle Kolorimetrie. Die Technik der Probenahme, welche natürlich auch in diesem Falle von entscheidender Bedeutung für die praktische Zuverlässigkeit der Ergebnisse ist, wurde eingehend studiert (FRANCK, 1935).

1. Entnahme und Vorbereitung der Bodenproben.

Bei Bodenkartierung in grösserem Umfang werden im allgemeinen 3—4 Proben der Ackerkrume je Hektar entnommen,

falls nicht Verschiedenheiten des Bodentypus oder der allgemeinen Beschaffenheit des Bodens, Unebenheiten des Geländes od. dgl. zu einer dichteren Probenahme Anlass geben. Jede solche Probe wird dadurch gewonnen, dass man mit einem geeigneten Bodenbohrer mindestens sechs oder besser mehr Teilproben entnimmt, die sich gleichmässig über die ganze Fläche des Drittel- oder Viertelhektars verteilen, den die Probe repräsentieren soll, und dann diese Teilproben sorgfältig mischt. Das Gewicht der Probe soll etwa 500 g betragen. Auch vom Untergrund sind Proben zu entnehmen, beispielsweise eine Probe je Hektar. •

Soll das Analysenresultat bei der Beurteilung von Feldversuchen benutzt werden, so werden die Teilproben in der Weise entnommen, dass man eine repräsentative Durchschnittsprobe für die Versuchsfläche selbst bekommt.

Neben der eben erwähnten Probenahmemethode, bei der jede Probe durch Mischung mehrerer Teilproben gewonnen wird, die sich gleichmässig über eine grössere Fläche verteilen (»Flächenmethode«, siehe FRANK, 1935), kann auch Probenahme von einzelnen Punkten (»Punktmethode«) in Frage kommen. Hierbei werden sechs oder mehr Bohrstiche in einem Gebiet von etwa einem Quadratmeter gemacht. Die Proben werden in den Schnittpunkten eines Liniensystems entnommen, das auf dem Felde abgesteckt wird. Damit begrenzte örtliche Verschiedenheiten im Boden keinen zu grossen Einfluss erlangen, muss indes die Probendichte bei diesem Verfahren wesentlich grösser sein als bei der Flächenmethode.

Da der Durchmesser der Bohrer gewöhnlich 1,5—2,0 cm beträgt, sind Steine nicht in den Proben enthalten. Um das Analysenresultat auf die Verhältnisse auf dem Acker umrechnen zu können, wird deshalb die von Steinen bedeckte Fläche in Prozent der ganzen Fläche geschätzt. Besser ist es doch, wenn möglich eine grössere Probe mit Spaten zu nehmen und nach Wiegen an Ort und Stelle durch ein 20 mm-Maschensieb zu schütteln, um den Anteil der Steine am Gesamtboden gleichmässig festzulegen. Auf dem Felde wird ausserdem der geologische Ursprung und die Art des Bodens beurteilt, sowie die Tiefe der Ackerkrume gemessen.

Die ins Laboratorium gelangten Proben werden getrocknet. Am besten geschieht dies bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (*nicht* im Trockenschrank) unter nicht allzu extremen Luftfeuchtigkeitsverhältnissen (vgl. Abschnitt 3 B). Die Proben werden dann im Mörser pulverisiert und durch ein 2 mm-Sieb mit runden Löchern hindurchgeschüttelt. Es ist von grosser Bedeutung, dass diese Massnahmen sorgfältig durchgeführt werden, so dass nicht eventuelle harte Tonklumpen mit vielleicht anderem Phosphatzustand als die übrige Erde aus Bequemlichkeitsgründen fortgeworfen werden. Der Siebrückstand wird gewogen und in Prozent des Gewichtes der ungesiebten Probe angegeben. In der erhaltenen Feinerde, die nach dem Sieben sehr sorgfältig gemischt wird, bestimmt man laktatlösliche Phosphorsäure, Volumgewicht, Feuchtigkeitszahl und Glühverlust nach den im folgenden beschriebenen Methoden, sowie die Reaktionszahl in Wasser und 1-n Kaliumchlorid nach der Chinhydronmethode (EGNÉR, 1929) und die elektrische Leitfähigkeit in Wasseraufschlammung 1:2,5. Im Zusammenhang mit dem Pulverisieren und Sieben erfolgt ausserdem eine subjektive Beurteilung der Bodenart nach üblichen Grundsätzen (EKSTRÖM, 1934).

2. Extraktion und Kolorimetrierung der Phosphorsäure.

Als Extraktionsmittel wird eine Pufferlösung verwendet, die 0,01-normal sowohl in bezug auf Milchsäure als auf Kalziumlaktat und Kalziumchlorid ist. In dem filtrierten Extrakt wird die Phosphorsäure kolorimetrisch als Phosphorsäure-Molybdinblau nach Reduktion mit Zinnchlorür bestimmt. Die Messung kann auf zwei verschiedene Arten stattfinden, nämlich entweder mit einem photoelektrischen Kolorimeter, das ein für allemal mit Phosphatstandardlösungen geeicht worden ist, oder durch direkten Farbenvergleich zwischen den blauen Extrakten und in derselben Weise behandelten Standardlösungen. Die erstere Methode, die seit 1934 im hiesigen Laboratorium verwendet wird,

ist genauer und etwas rascher als die letztere, erfordert aber im Gegensatz zu dieser eine besondere Apparatur. Im folgenden wird zunächst die photoelektrische Methode beschrieben und danach die Veränderungen der Arbeitsweise, die bei der Methode mit direktem Vergleich erforderlich sind.

A. Konstruktion und Wirkungsart des photoelektrischen Kolorimeters.

In dem photoelektrischen Kolorimeter wird als lichtempfindliches Organ ein sog. Photoelement benutzt, welches, wenn es von Licht getroffen wird, einen elektrischen Strom durch ein Galvanometer schickt. Der Ausschlag des letzteren ist ein Mass für die Intensität der Strahlung, die das Photoelement trifft. Schaltet man eine Küvette mit einer farbigen Lösung zwischen die Lichtquelle und das Photoelement ein, so wird ein Teil der Strahlung in der Lösung absorbiert, wodurch die Bestrahlungsstärke auf dem Photoelement und damit auch der Ausschlag des Galvanometers abnimmt. Steigt die Konzentration des farbigen Stoffes in der Lösung, so vermindert sich der Galvanometerausschlag noch mehr. Jedem Teilstrich der Galvanometerskala entspricht also eine bestimmte Konzentration des farbigen Stoffes, vorausgesetzt, dass sich keine anderen Stoffe mit Absorption im spektralen Empfindlichkeitsgebiet des Photoelementes in der Lösung befinden. Ausserdem wird natürlich vorausgesetzt, dass die Lichtstärke der Lampe und die Empfindlichkeit des Photoelements konstant sind. Da sich langsame Veränderungen dieser beiden Grössen nicht vermeiden lassen, hebt man ihren Einfluss auf, indem man an das Galvanometer einen kontinuierlich variablen Widerstand nebenschaltet, der bei jeder Messreihe so eingestellt wird, dass das Galvanometer vollen Skalenausschlag mit Wasser in der Küvette gibt. An einer 100-teiligen Skala wird also die Gesamtdurchlässigkeit der Lösungen direkt in Prozent abgelesen. Der Zusammenhang zwischen Galvanometerablesung und Konzentration, welcher nicht linear ist, wird durch Eichung mit Lösungen von bekannter Konzentration festgestellt.

Die Konstruktion des Kolorimeters, das speziell für die Laktatmethode ausgearbeitet wurde, ergibt sich aus Fig. 1 und 2.¹ In einem Kasten aus Tiekholz ($21 \times 13 \times 15 \text{ cm}^3$) mit Seitenstücke aus Bakelit sind eine Glühlampe im Reflektor

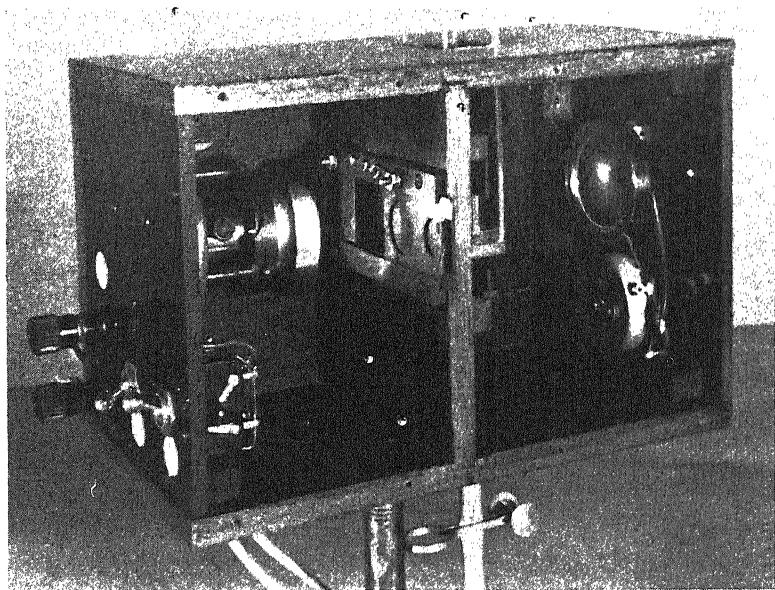


Fig. 1. Photoelektrisches Kolorimeter (Vorderwand entfernt). Rechts das Photoelement, links die Beleuchtungsvorrichtung mit Reflektor, verstellbarer Blende, Schaltern und Anschlussklemmen für den Akkumulator.

B, die Küvette *E* sowie das Photoelement *P* montiert. Eine zu den Seitenstücken parallele Zwischenwand, die mit einer verstellbaren Blende *C* und einem Filterhalter *D* versehen ist, schirmt das Licht von der Lampe ab, so dass nur Strahlen, welche die Küvette passiert haben, das Photoelement treffen.

¹ Das Kolorimeter wird von der A.-G. Rudolph Grave in Stockholm hergestellt und verkauft.

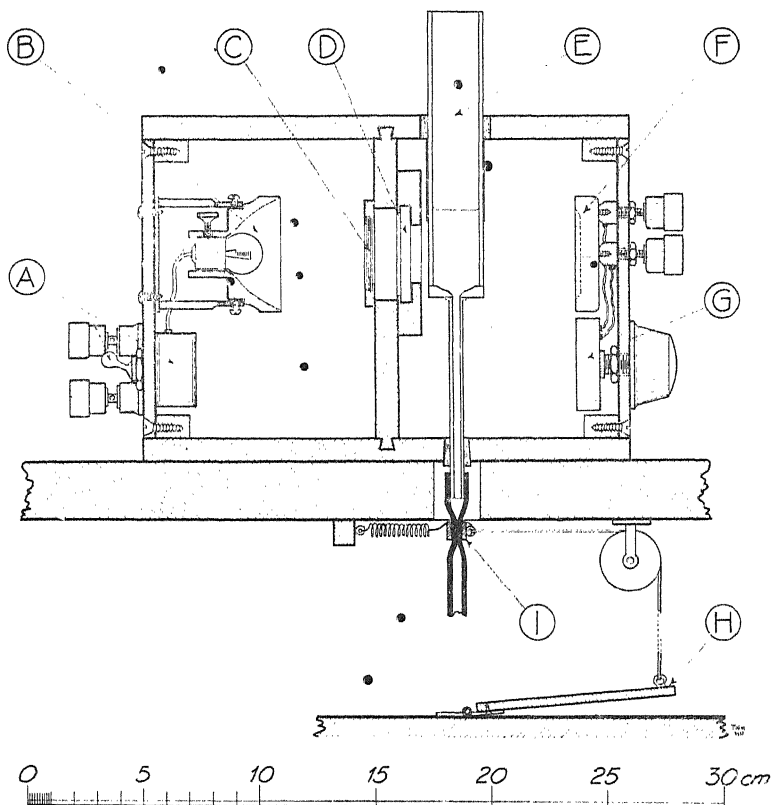


Fig. 2. Durchschnitt des photoelektrischen Kolorimeters. Das Licht der Glühlampe wird von dem Reflektor *B* durch die Lösung in der Küvette *E* auf das Photoelement *F* geworfen, an welches ein Galvanometer angeschlossen ist. Da die Lichtdurchlässigkeit der Lösung von ihrer Konzentration abhängt, beeinflusst die letztere also die Bestrahlung des Photoelements und damit den Galvanometeraus Schlag. Das Kolorimeter ist für Reihenuntersuchungen eingerichtet, mit Abfluss durch die Tischplatte und Entleerung der Küvette durch ein Pedal.

Der Reflektor *B* besteht aus einem parabolischen Spiegel mit ca. 5 mm Brennweite, der in Messing gedreht und blank-~~z~~ verchromt oder platiniiert ist. Sein hinterer Teil bildet den Halter der Glühlampe, die in der Richtung der optischen Achse verschoben und mit einer Schraube fixiert werden kann.

Die Lampe ist eine Motorradlampe (Osram Nr. 5132) für 6,4 Volt und 5 Watt, welche bei 6 Volt 4,5 Watt verbraucht. Als Stromquelle empfiehlt sich eine gewöhnliche Automobilbatterie für 6 Volt und 85 Amperestunden. Da zwei verschiedene Lichtstärken erforderlich sind, kann die Lampe durch zwei Schalter *A* entweder direkt oder durch einen Widerstand von 2,7 Ohm an den Akkumulator angeschlossen werden. Im letzteren Fall beträgt die Polspannung der Lampe ca. 4,2 Volt und die Lichtstärke ein Viertel des Wertes bei 6 Volt. Um konstante Lichtstärke zu erhalten, muss man Übergangswiderstand an den Kontakten der Lampe usw. vermeiden. Die Anschlussdrähte der Lampe sind deshalb direkt an dieser angelötet, und die Schalter sind von zuverlässiger Konstruktion, mit zwei parallelen Kontaktstellen. — Die Lampe, deren Glühspirale in der Richtung der optischen Achse steht, wird in ihrem Halter justiert, sodass bei Wasser in der Küvette, der Galvanometerausschlag bei der grössten Blende so gross wie möglich wird.

Die Blende *C* hat die Aufgabe, die Bestrahlung des Photoelements in drei Stufen zu regulieren. Damit man den flüssigkeitsgefüllten Teil der Küvette möglichst ausnutzen kann, ist die grösste Blendenöffnung ein Quadrat mit einer Seite von 25 mm Länge. Vor diese Öffnung kann eine Platte mit zwei runden Löchern mit einem Durchmesser von 18 bzw. 12 mm geschoben werden. Diese Blendengrössen sind so ausgeprobt, dass sich die Bestrahlungsstärken ungefähr wie 1:0,6:0,4 verhalten. Kombiniert man die drei Lagen der Blende mit den beiden Lichtstärken der Lampe, die sich wie 1:0,25 zueinander verhalten, so bekommt man deshalb sechs Bestrahlungsstärken, die in geometrischer Reihe abnehmen.

Das Photoelement *P* ist eine Selenzelle, Typus S 50, von Dr. B. Lange, Berlin. Es ist auf der rechten Bakelitplatte mit zwei gewundenen Bolzen befestigt, die aussen je eine Polschraube für Anschluss des Zeigergalvanometers haben. An die Pole des Photoelements ist ferner der Nebenschlusswiderstand *G* angeschlossen, um die Empfindlichkeit des

Galvanometers zu regulieren. Derselbe besteht aus einem Radiopotentiometer von 3000 Ohm mit Widerstandselement aus Kohle. Der Widerstand ändert sich fast logarithmisch mit dem Drehungswinkel, was nahezu dieselbe Einstellungsgenauigkeit über dem ganzen Gebiet zur Folge hat. Durch einen Stift in der Bakelitplatte unter dem Drehknopf wird die Bewegung so beschränkt, dass der niedrigste Wert des Widerstandes 250 Ohm beträgt. Ist der innere Widerstand des Galvanometers 300 Ohm und sein Messbereich ohne Nebenschluss $i_g \mu\text{A}$, so erhält man deshalb vollen Galvanometerausschlag für eine Stromstärke, die immer zwischen den beiden Grenzen

$$i_g \cdot \left(1 + \frac{300}{3000}\right) = 1,1 \cdot i_g \text{ und } i_g \cdot \left(1 + \frac{300}{250}\right) = 2,2 \cdot i_g$$

liegt. Die Empfindlichkeit des Galvanometers kann also im Verhältnis 1:2 verändert werden, was völlig genügt, um die Verminderung der Lichtstärke durch die Spannungsabnahme bei Entladung des Akkumulators auszugleichen. Hierzu kommt indes, dass die Empfindlichkeit des Photoelements langsam abnimmt, wenigstens solange es neu ist. Wenn keine ausreichende Empfindlichkeitssteigerung mehr mit dem Nebenschluss erreicht werden kann, geht man zu der nächstgrösseren Blende über. Die Blenden sowie volles und $\frac{1}{4}$ -Licht werden also für Grobregulierung benutzt und der Nebenschluss für Feineinstellung des Galvanometerzeigers auf den letzten Teilstrich, wenn die Küvette Wasser enthält.

Das Verhältnis zwischen der grössten und der geringsten Bestrahlungsstärke ist etwa 10:1. Ein so grosser Regelbereich ist indes bei weitem nicht nötig, um die Änderungen in der Spannung der Lampe und in der Empfindlichkeit des Photoelements zu kompensieren, sondern wurde gewählt, damit das Kolorimeter auch mit Farbfiltern verwendet werden könnte. Quadratische Gläser mit einer Seite von 40 mm und einer

Dicke von 1—5 mm lassen sich nämlich bequem mit Hilfe einer Schiebervorrichtung in den Filterhalter *D* einschieben.

Ein Farbfilter hat die Aufgabe, durch Absorption gewisse Wellenlängengebiete der Lampenstrahlung abzuschwächen oder ganz zu eliminieren, so dass die Absorption der Lösung innerhalb eines begrenzten Teiles des sichtbaren Spektrums gemessen wird. Besonders bei Bestimmung der Konzentration von gelben Lösungen (z. B. bei Nitratbestimmung mit Phenoldisulfonsäure) muss die Empfindlichkeit durch ein blaues Farbfilter erhöht werden, welches den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums absorbiert. Bei Bestimmung von Phosphorsäure als Molybdänblau ist ein Farbfilter dagegen nicht notwendig. Wegen der Anwendung von Farbfiltern bei photoelektrischer Kolorimetrie wird im übrigen auf eine geplante Veröffentlichung¹ in dieser Zeitschrift verwiesen.

Das Galvanometer soll einen inneren Widerstand von ca. 300 Ohm und das Messbereich gleich 50 oder 100 μ A haben; zweckmässig und billig sind beispielsweise Norma Instrumentenfabrik, Wien, Mikroamperemeter Nr. 18185 für 0—50 μ A und Gossen, Erlangen, Typus Gal Nr. 6103 für 0—100 μ A. Mit dem letzteren kommt man ohne Farbfilter innerhalb des Regelbereiches mit $\frac{1}{4}$ -Licht und kleinster oder mittlerer Blende.¹

Da sich die Bestrahlungsstärke zehnfach steigern lässt, kann voller Galvanometerausschlag also mit allen Farbfiltern erhalten werden, die den Photostrom um höchstens 90% reduzieren (oder 95% mit dem empfindlicheren Galvanometer). — Da der Bereich des Nebenschlusses, wie oben bemerkt, auf $2,2 \cdot i_g$ begrenzt wird, ist die grösste Stromstärke, die aus dem Photoelement entnommen wird, 110 oder 220 μ A. Hierdurch wird erreicht, dass der Zusammenhang zwischen Konzentration und Galvanometerablesung unabhängig vom äusseren Wider-

¹ Mit einem Galvanometer für 50 μ A gibt auch die kleinste Blende gewöhnlich zu starke Bestrahlung. Man verwendet dann ein Farbfilter, das sich für die betreffende Bestimmung eignet, oder auch ein Grauglas, welches die Strahlung abschwächt, ohne ihre spektrale Zusammensetzung nennenswert zu ändern. Im Notfall kann man durch Verstellung des Drehknopfes am Achse des Nebenschlusses bei diesem Galvanometer die Empfindlichkeit bis auf 1:3 herabsetzen, entsprechend einem maximalen Photostrom = 165 μ A.

stand des Photoelements, d. h. von der Einstellung des Nebenschlusses, wird, was dagegen nicht der Fall ist, wenn das Photoelement wesentlich stärker bestrahlt wird.

Die Küvette *K* ist so geformt, dass mehrere Proben in rascher Folge gemessen werden können. Sie ist nämlich mit einem Abflussrohr (innerer Durchmesser ca. 4 mm) versehen, und ihr oberer Rand ragt etwa 50 mm über den Kasten, damit sie bequem gefüllt und entleert werden kann, ohne dass man sie aus ihrer Lage zu bringen braucht. Der Querschnitt ist rechteckig, mit den inneren Massen 20 · 28 mm², und die Küvette ist so gewendet, dass die Kurzseiten parallel zu der optischen Achse sind. Die effektive Schichtdicke der Proben beträgt also 20 mm. Um möglichst zu verhindern, dass Licht von den Seitenflächen der Küvette reflektiert wird, wird das Strahlenbündel von einem quadratischen Rahmen mit einer Öffnung von 25 mm begrenzt, der an dem Filterhalter *D* ca. 3 mm vor der Küvette befestigt ist. Auf die beiden zur Strahlung senkrechten Seiten der Küvette sind ferner schwarze Papiere geklebt, deren unterer Rand sich 14 mm über der optischen Achse befindet. Hierdurch erreicht man, dass der Flüssigkeitsspiegel keine Strahlung auf das Photoelement reflektiert, auch wenn das Volumen nur 20 ml beträgt. Der Ausschlag des Galvanometers ist deshalb unabhängig von der Höhe der Flüssigkeit in der Küvette, sobald mindestens 20 ml eingefüllt sind. Die schwarzen Papiere, die bis zum Deckel des Kastens hinaufreichen, verhindern ausserdem, dass Licht von aussen durch die Küvette einfällt und direkt das Photoelement trifft. Man muss sich jedoch überzeugen, dass das Licht eventueller Lampen oberhalb des Kolorimeters nicht auf das Galvanometer einwirkt. - - Die Küvette wird in der richtigen Lage durch Korkpackungen um das Abflussrohr und den Oberteil festgehalten, wo diese durch den Boden bzw. den Deckel des Kastens gehen. Da die obere Packung wegen der Gefahr des Spritzens, wenn die Lösungen eingefüllt werden, völlig wasserdicht sein muss, wird sie nach der Zusammen-

setzung einigemal mit einer Lösung von Zelluloid in Azeton (10 g in 80 ml) bestrichen.

Die Küvette wird in zwei verschiedenen Ausführungen hergestellt, nämlich teils aus Spiegelglasscheiben mit säurebeständiger Kittung, teils aus gezogenen vierkantigen Röhren. Bei der ersten Ausführung ist das Glas frei von Schlieren, und die Schichtdicke kommt dem angegebenen Wert von 20 mm sehr nahe. Aber da der Boden hier aus einer planen Glasplatte mit schalenförmiger Vertiefung in der Mitte besteht, wird durch die Kapillarkraft ein Teil der Lösung in dem Winkel zwischen den senkrechten Seiten und der Bodenfläche zurückgehalten, wenn die Küvette durch das Abflussrohr entleert wird. Etwa 0,3 ml bleiben deshalb zurück und mischen sich mit der nächsten Lösung, weshalb man vor jeder Bestimmung spülen muss, oder wenigstens, sobald auf eine konzentrierte Probe eine wesentlich schwächere folgt. In den Küvetten aus vierkantigen Röhren ist der Boden dagegen bauchig, so dass der Abfluss bedeutend vollständiger und das Spülen zwischen den Proben deshalb in der Regel überflüssig ist. In diesen Küvetten ist das Glas schlierig, was jedoch kaum Bedeutung hat, und die effektive Schichtdicke ungleichmässiger. Ersetzt man eine solche Küvette durch ein anderes Exemplar, so müssen deshalb neue Kalibrierungskurven bestimmt werden. Wegen des besseren Abflusses sind diese Küvetten jedoch bei längeren Analysenserien vorzuziehen.

An dem Abflussrohr ist ein Gummischlauch mit Quetschhahn befestigt, welcher geöffnet wird, wenn die Lösung abgelassen werden soll. Bei längeren Serien geschieht dies am besten mit dem einen Fuss. Der Kolorimeterkasten steht dann direkt auf der Tischplatte (siehe Fig. 2), und der Schlauch geht durch ein Loch in dieser. Unter der Tischplatte ist ein modifizierter Quetschhahn *I* mit dem einen Schenkel angeschraubt, während der andere durch eine Lederschnur mit dem Pedal *H* verbunden ist, welches fest am Boden angebracht ist. — Soll dagegen das Kolorimeter beweglich sein, so wird es mit einem 200 mm hohen Dreifussstativ versehen und der

Schlauch mit einem gewöhnlichen Quetschhahn nach Mohr geschlossen (siehe Fig. 1).

Das Innere des Kolorimeters ist zugänglich teils durch einen Schiebladen auf der Vorderseite, mitten vor der Blende und dem Filterhalter, welche auf dieser Weise von aussen reguliert werden können, teils dadurch, dass die ganze Vorderseite abgeschraubt werden kann. Letzteres kommt jedoch nur selten in Frage, beispielsweise wenn die Lage der Lampe justiert werden soll. Der Kasten ist innen mit mattschwarzer Farbe gestrichen und aussen gefirnisst. Zur Fortführung der erwärmten Luft um die Lampe sind zwei Öffnungen vorhanden, das eine unten auf der Vorderseite des Kastens, das andere oben auf der Rückseite.

Was die Anwendung des Kolorimeters betrifft, so ist zu beachten, dass die Lampe eine Weile vor Beginn der Messungen mit der richtigen Lichtstärke brennen soll ($\frac{1}{4}$ -Licht, wenn kein FarbfILTER benutzt wird), und dass die Küvette dabei Wasser enthalten muss. Man probiert die geeignete Blenden-grösse aus, und nachdem die Lampe 10—15 Minuten gebrannt hat, stellt man das Galvanometer mittelst des Nebenschlusses auf den letzten Teilstrich ein, wobei man zugleich vorsichtig auf das Galvanometer klopft. Hierauf wird das Wasser abgelassen, die erste Probe eingefüllt und, nachdem der Zeiger nach 3—6 Sekunden zum Stillstand gekommen ist, das Galvanometer nach kurzem Klopfen abgelesen. Sämtliche Proben der Serie werden auf diese Weise in rascher Folge gemessen. Die Küvette wird in der Regel nur mit Wasser gespült, wenn auf eine stark gefärbte Probe eine besonders schwache folgt. Bei längeren Serien wird die Einstellung des Zeigers auf den letzten Teilstrich kontrolliert, indem man die Küvette nach beispielsweise 15 Proben spült und mit Wasser füllt. Eine geringe Abweichung ist ohne Bedeutung, wird aber doch mit dem Nebenschluss justiert. Wenn nach einigen Wochen diese Abweichung die Tendenz zeigt, grösser zu werden, ist dies ge-

wöhnlich ein Zeichen, dass der Akkumulator geladen werden muss. Die Ladung ist zu Zeiten vorzunehmen, wenn das Kolorimeter nicht benutzt wird, z. B. nachts. Die Lampe darf niemals unnötig brennen, sondern soll unmittelbar nach jeder Messreihe ausgeschaltet werden. Bei täglicher Benutzung ist die Küvette ein paarmal im Monat mit einer fettfreien Reagenzglasbürste zu reinigen, ohne dass dabei ihre Lage im Kolorimeter verändert wird. — Soweit möglich soll das Kolorimeter nicht in einem feuchten Raum aufgestellt werden.

B. Vorratslösungen.

1) *Konz. Laktatlösung.* 1,00 val (= ca. 152 g, siehe unten) Kalziumlaktat (z. B. Merck Nr. 2102, löslich, D. A. B. 6) wird in 0,7—1 Liter kochend heissem Wasser gelöst, worauf man 0,50 val Salzsäure (z. B. 100 ml 5,0-n) zusetzt. Nach Abkühlung wird die Lösung auf 2 Liter verdünnt und mit ein paar Tropfen Chloroform oder Xylol versetzt. Bei Aufbewahrung im Dunkeln ist die Lösung haltbar; allmählich wird sie gewöhnlich etwas trübe, was jedoch ohne Bedeutung ist. Besonders an alten Lösungen soll man (nach Verdünnung laut 3) Blindwerte bestimmen.

Da der Wassergehalt des Kalziumlaktats etwas variieren kann, ist es am besten, sein Äquivalentgewicht dadurch zu bestimmen, dass man ca. 1 g (in einem Platintiegel mit Deckel, anfangs über sehr kleiner Flamme) verascht und dann die Asche mit einem Überschuss von gestellter Salzsäure, z. B. 80 ml 0,1-n, kocht und mit Lauge zurücktitriert. Das Äquivalentgewicht beträgt für Mercks oben erwähntes Präparat 149—153 und für ein Salz mit der theoretischen Zusammensetzung (5 Kristallwasser) 154,1. 2—3% Fehler des Laktatgewichts sind ohne Bedeutung.

2) *Phosphatstandardlösung.* 0,192 g primäres Kaliumphosphat (KH_2PO_4 nach Sörensen) werden zu 1 Liter gelöst. Diese Lösung enthält also, 100 mg P_2O_5 je Liter.

3) *Laktatlösung.* 1 Volumen von Lösung 1) wird mit destilliertem Wasser zu 25 Volumina verdünnt. Die Verdünnung

erfolgt in einer grossen Glasflasche mit Strichmarke bei z. B. 15 Liter. Grosse Genauigkeit ist nicht notwendig. Das pH der Lösung ist 3,7.

In dieser verdünnten Laktatlösung tritt leicht Schimmelbildung auf, weshalb sie nur einige Tage nach der Verdünnung benutzt werden darf. Eine *schwach* durch Schimmel getrübt Lösung ist jedoch verwendbar. Schimmel, der am Glase haftet, wird leicht durch Dichromatschwefelsäure entfernt.

4) *Molybdänlösung.* Von kristallisiertem, unverwittertem Ammoniummolybdat, Merck Nr. 1180, werden einige grosse Stücke zerkleinert und hiervon unmittelbar 50,0 g abgewogen, die bei höchstens 60° C in ca. 500 ml Wasser in einem 2 l-Messkolben gelöst werden. 500 ml konz. Schwefelsäure werden in ca. 500 ml Wasser gegossen. Nach Abkühlung beider Lösungen wird die letztere unter Umschütteln in die erstere gegossen und hierauf die Mischung nach Abkühlung auf 2 Liter verdünnt. Die Lösung wird in einer braunen Flasche aufbewahrt, die mit einer Bürette oder automatischen Pipette versehen ist (siehe unten).

5) *Zinnchlorürlösung.* Die fertige Lösung soll 10,0 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je Liter enthalten, d. h. 0,0886-n sein. Ca. 12 g kristallisiertes Zinnchlorür, z. Anal., werden bei Zimmertemperatur in 1 Liter 3,0-n Salzsäure gelöst. Wird die Lösung nicht klar, so filtriert man sie rasch durch ein grosses dichtes Faltenfilter. Eine Probe der klaren oder schwach opaleszierenden Lösung wird ohne Wasserzusatz mit 0,1-n Jodlösung titriert und auf Grund dieser Titration die Lösung sofort mit so viel 3,0-n Salzsäure verdünnt, dass der Titer 0,0886-n beträgt. Die Lösung wird in kleine Medizinfläschchen, z. B. von 20 ml Volumen, gegossen, welche so hoch gefüllt werden, dass nur ein kleines Luftbläschen übrig bleibt, und dann sorgfältig mit Gummistopfen verschlossen. Bei dieser Aufbewahrungsart ist die Lösung haltbar. Für jede Messreihe wird ein neues Fläschchen geöffnet, dessen Inhalt sofort verwendet wird.

6) *Indikatorlösung Bromphenolblau.* 1,0 g Bromphenolblau

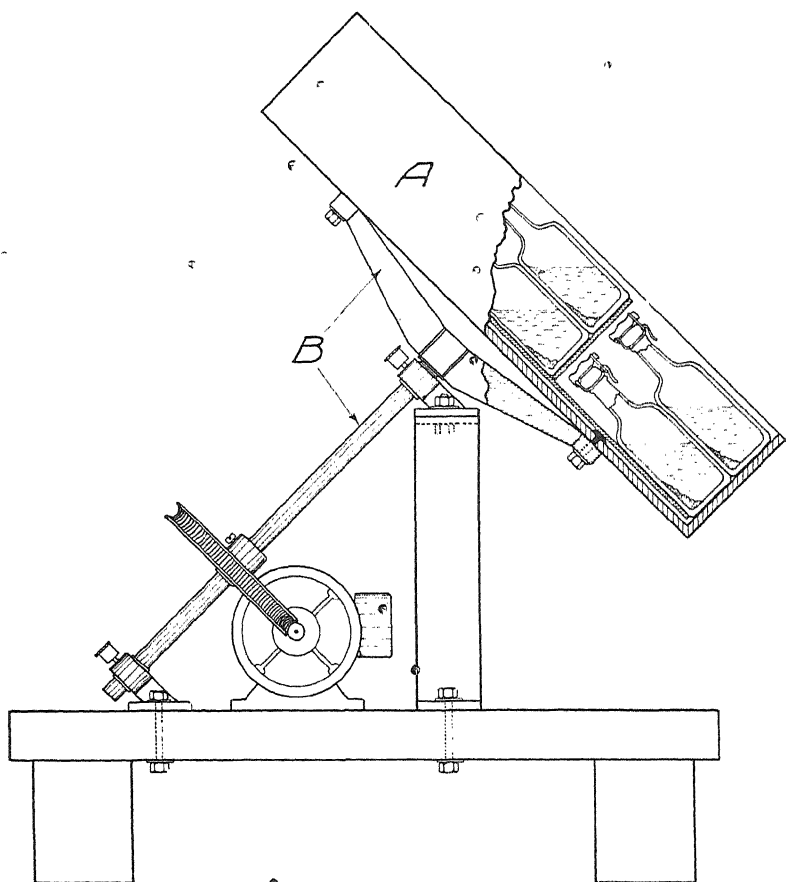


Fig. 3. Schüttelapparat für Bodenextraktion. Der viereckige Kasten *A* ist in Fächer eingeteilt, in denen zwei oder drei Flaschen ohne Befestigungsvorrichtung übereinander gelegt werden. Der Kasten soll 60 oder 90 gewöhnliche Selterwasserflaschen fassen. Die Achse *B* macht ca. 7 Umdrehungen je Minute. Der Effekt des Motors ist ungefähr 0,25 PS.

wird mit 20 ml 0,1-n Natronlauge verrieben und mit Wasser auf 500 ml verdünnt.

C. Ausführung.

5 g lufttrockene Feinerde werden 2 Stunden bei 20° C mit 250 ml Laktatlösung 3) geschüttelt, z. B. in einer gewöhn-

lichen Selterwasserflasche von ca. 400 ml mit Patentverschluss. Die Böden werden in Serien von 25—30 Proben bearbeitet, und die Lösung wird zweckmässig mit einer automatischen Pipette abgemessen, die mit einer grossen Vorratsflasche verbunden ist. In der Schüttelmaschine (siehe Fig. 3) muss Platz für 2 oder eventuell 3 Serien sein, d. h. für 60 oder 90 Flaschen.

Die Einwägung soll auf $\pm 0,1$ g genau erfolgen, d. h. mit höchstens 2 % Fehler. Hierzu benutzt man zweckmässig eine Vorwaage mit einer Empfindlichkeit von 0,1 g oder besser 0,01 g. Die grössere Empfindlichkeit ist vorzuziehen, weil bei gewissen Böden auch 1-g-Einwägung vorkommen kann (siehe S. 274). Die Bodenproben werden in einem Wägeschiffchen abgewogen, dessen Auslauf zu den Hälften der Flaschen passt. Obgleich der Boden nach dem Sieben gut gemischt worden ist, muss er im Zusammenhang mit dem Einwiegen erneut, beispielsweise mit einem Hornlöffel, umgerührt werden. Hierauf wird sofort eine Menge Boden entnommen, die beinahe 5 g wiegt, und auf einmal in das Wägeschiffchen geschüttelt. Durch kleine weitere Zusätze justiert man dann die Probe auf das gewünschte Gewicht.

Als normale Temperatur bei dem Ausschütteln wurde 20°C gewählt, aber eine Abweichung von ein paar Grad dürfte ohne Bedeutung sein. Bei einer Versuchsserie mit 150 Bodenproben, welche verschiedene Bodenarten mit verschiedener Reaktion und ungleichen Phosphatgehalt repräsentierten, wurden bei 25° etwas höhere und bei 15° unbedeutend niedrigere Werte für die laktatlösliche Phosphorsäure erhalten als bei 20° . Im Durchschnitt betrug die Abweichung bei 25° für Sandböden und Leimböden + 9 %, für Tonböden + 5 % und für Humusböden + 3,5 %, sowie bei 15° : — 5 %, — 2,5 % bzw. — 2,5 %. In einzelnen Fällen kamen jedoch bei allen Bodenarten sichere Abweichungen bis zu 15—18 % bei 25° und 10—13 % bei 15° vor. Obgleich die Anzahl der untersuchten Böden ziemlich klein ist, ist es deshalb wahrscheinlich, dass Temperaturabweichungen von einigen wenigen Grad ohne grössere Bedeutung bei praktischer Anwendung der Methode sind.

Aus den soeben angeführten Ziffern geht jedoch hervor, dass eine Anlage, um die Temperatur bei der Extraktion konstant zu halten, wünschenswert ist. Dasselbe gilt bei der Farbentwicklung für Kolorimetrie (S. 271) und bei Bestimmung von »Feuchtigkeitszahlen« (S. 279). Eine solche Anlage ist keineswegs so kostspielig oder so schwierig einzurichten und zu treiben, wie man von manchen Seiten zu befürchten scheint. Ein fensterloser und einigermassen gut wärmeisolierter Raum (eventuelle Fenster und überflüssige Türen können mit Isolierplatten od. dgl. bedeckt werden) wird zunächst mit einem Zimmerthermostaten für Dampf, warmes Wasser oder elektrische Erwärmung versehen. Gute derartige Thermostaten sind im Handel zu haben, die an das gewöhn-

liche Erwärmungssystem angeschlossen werden oder es ergänzen können. Um Gleichmässigkeit der Temperatur in den verschiedenen Teilen des Raumes zu erreichen, ist ein elektrischer Ventilator an geeigneter Stelle anzubringen. Gedenkt man, Analysen auch während der wärmsten Jahreszeit auszuführen, und hat man kaltes Leitungswasser (je kälter, desto besser) zur Verfügung, so kann man auch eine eventuell erforderliche Abkühlung leicht mit Hilfe eines an die Wasserleitung angeschlossenen Radiators zustande bringen. Ein abgelegter Automobilkühler, der vor den Ventilator gesetzt wird, ist z. B. durchaus anwendbar. Ventilator und Kühlradiator können dann kontinuierlich während Wärmeperioden in Gang sein, aber die Feinregulierung der Temperatur wird wie sonst von dem Thermostaten besorgt.

Geringere Abweichungen der Schüttelzeit (z. B. 10–15 Minuten) wirken wenig auf die ausgelöste Menge Phosphorsäure ein, aber die vorgeschriebene Zeit von 2 Stunden ist doch möglichst einzuhalten. Hierbei leistet eine einfache Signalluhr gute Dienste.

Nachdem das Schütteln 2 Stunden stattgefunden hat, wird die ganze Serie unmittelbar filtriert. Da es sehr wichtig ist, dass man ganz klare Filtrate erhält, ist ein dichtes Papier anzuwenden. Geeignet sind 15-cm-Faltenfilter von Schleicher & Schüll, Düren, Nr. 605 oder Macherey, Nagel & Co., Düren, Nr. 619 eh $\frac{1}{4}$, welche völlig gleichwertig sind.¹ Auch andere dichte Filter können natürlich benutzt werden, doch muss man das Papier vorher durch kolorimetrische Bestimmung von Laktatlösung, die durch dasselbe filtriert worden ist, auf seinen Phosphatgehalt prüfen.

Die Filtrate werden zweckmässig in gewöhnlichen sog. Pulverflaschen von 100 ml Inhalt gesammelt. Der erste Teil des Filtrats, ca. 15–20 ml, wird fortgegossen. Dieselben Trichter werden bei sämtlichen Serien verwendet, während Flaschen mit fortlaufender Numerierung in einer Anzahl vorhanden sein müssen, die der Anzahl Extraktionen je Tag entspricht.

Die Kolorimetrische Bestimmung muss an demselben Tage stattfinden, an dem die Extrakte hergestellt worden sind. 25 ml der klaren Filtrate werden in Medizinfläschchen von

¹ In Schweden erhält man das erstgenannte Papier u. a. von der A.-G. Rudolph Grave, Stockholm, und das letztgenannte von Per G. Fontler, Bromsten.

50 ml aus weissem Glas abpipettiert. Die Pipette kann eine weite Spitze (Öffnung 2—3 mm) und also eine kurze Ausflusszeit haben, da keine grosse Genauigkeit angestrebt wird. Sie muss vor jeder Probe mit phosphatfreiem Wasser gespült werden, weil eine reiche Probe sonst grosse Fehler bei einer folgenden armen verursachen kann.

Nachdem man die ganze Serie abpipettiert und die Temperatur der Lösungen kontrolliert hat (20°C)¹, setzt man zu jeder Probe 1 ml Molybdänlösung und unmittelbar darauf nach kurzem Umschwenken 0,5 ml Zinnchlorürlösung. Nach erneutem kurzem Umschwenken lässt man die Probe 15 Minuten unberührt an einem gegen starkes Tageslicht geschützten Ort (gern in einem hellen Raum, aber nicht am Fenster) stehen und kolorimetriert sie dann sofort. Die beiden Lösungen werden ziemlich genau abgemessen, mit höchstens 5 % Fehler. Zweckmässig benutzt man hierzu zwei ringgeteilte Büretten mit Teilstriichen nur für ganze bzw. halbe ml und einem Volumen von 30—35 ml bzw. 15—20 ml. Der Zusatz der beiden Lösungen zu einer Serie von 30 Proben kann von einer Person in 8—10 Minuten besorgt werden und soll nicht wesentlich rascher erfolgen. Jede Probe soll nämlich 15 oder höchstens 20 Minuten nach Zusatz der Lösungen zu der betreffenden Probe kolorimetriert werden, und die kolorimetrische Messung der ganzen Serie muss deshalb auch binnen ca. 10 oder höchstens 15 Minuten stattfinden. Mit dem photoelektrischen Kolorimeter kann dies bequem erreicht werden. Wenn die Lösungen der ersten Probe der Serie zugesetzt werden sollen, stellt man zweckmässig eine Signalluhr auf 15 Minuten ein und schaltet gleichzeitig die Lampe im Kolorimeter ein. Sobald die Uhr Signal gibt, beginnt man unmittelbar mit den kolorimetrischen Ablesungen. Über deren Ausführung siehe oben S. 265.

Aus den Galvanometerablesungen erhält man den Gehalt

¹ Wenn nicht Extraktion, Filtration, Pipettierung und die unten beschriebene Entwicklung in einem Raum mit konstanter Temperatur von $20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ erfolgen, muss man die Proben nach dem Pipettieren in einen Wasserthermostaten stellen (der von sehr einfacher Art sein kann).

der Bodenproben an laktatlöslicher Phosphorsäure, die sog. Laktatzahl, mit Hilfe einer Eichkurve. *Die Laktatzahl gibt die gelöste Phosphorsäure in mg P_2O_5 je 100 g lufttrockener Feinboden an.* Da 5 g Boden mit 250 ml Lösung extrahiert werden und 100 g Boden also 5 Liter entsprechen, muss eine *Standardlösung*, die der Laktatzahl L entspricht, L mg P_2O_5 in 5 l enthalten. Von der Vorratslösung 2), welche 100 mg je Liter enthält, sollen also L ml auf 500 ml verdünnt werden. Die Standardlösungen müssen indes auch Laktatlösung in derselben Verdünnung wie die Extrakte enthalten, weshalb sie nach folgendem Schema bereitet werden:

20 ml Lösung 1) + L ml Lösung 2) auf 500 ml.

Die Standardlösungen sollen an demselben Tage, an dem sie hergestellt wurden, benutzt werden (siehe jedoch auch S. 275).

Die Eichkurve wird ein für allemal durch Messung mehrerer Reihen solcher Standardlösungen in ganz derselben Weise bestimmt, wie es oben für die Extrakte angegeben wurde. Die Eichung in Laktatzahlen kann zweckmässig alle ganzen Zahlen von 0 bis 10 sowie die Laktatzahlen 12, 15, 20, 30 und eventuell 50, 70 und 100 umfassen. Namentlich solange das Photoelement relativ neu ist, muss man die Eichung hin und wieder, beispielsweise jeden 14. Tag, durch Messung einiger weniger Standardlösungen kontrollieren. Die Photoelemente können nämlich langsam ihre spektrale Empfindlichkeit ändern, wodurch sich die Form der Eichkurve etwas verändert; gewöhnlich jedoch relativ unbedeutend. Nach etwa einem Jahre pflegen die Veränderungen aufzuhören.

Statt die Eichung in Form einer Kurve oder Tabelle wiederzugeben, kann man im Galvanometer eine Extraskala anbringen, welche direkte Ablesung der Laktatzahlen gestattet. Am besten erfolgt die Graduierung, indem man in vergrössertem Format die gewöhnliche, gleichförmige Teilung des Galvanometers und die Laktatskala zusammen aufzeichnet, dann diese Doppelskala in ihrer richtigen Grösse photographiert und eine auf hartem Papier ausgeführte Kopie hiervon auf

die ursprüngliche Skala des Galvanometers klebt. Mit Hilfe der Eichkurve wird die Laktatskala mit den erforderlichen Teilstrichen zwischen den direkt bestimmten versehen. Ablesung der Laktatzahlen direkt auf dem Galvanometer bedeutet bei umfassenden Analysenserien einen erheblichen Zeitgewinn; aber die Graduierung darf nicht vorgenommen werden, bevor man sicher sein kann, dass sich die Eichung nicht mit der Zeit ändert.

Sehr kalkreiche Böden fordern oft eine spezielle Behandlung. Eine der Voraussetzungen der Laktatmethode ist nämlich, dass alle Böden bei *ungefähr* derselben Reaktion extrahiert werden, und das Lösungsmittel ist deshalb eine Pufferlösung, welche die Verschiedenheit der Böden in dieser Hinsicht auszugleichen vermag. Bei der grossen Mehrzahl von Böden haben deshalb die Extrakte beinahe dieselbe Reaktion wie die Laktatlösung, d. h. $\text{pH} = 3,7$, und auch wenn der Boden einen Kalziumkarbonatgehalt hat, welcher 0,5 % CaO entspricht, beträgt das pH des Extrakts höchstens 4,1, sowie bei 1 % CaO höchstens 4,4, obgleich die eigene Reaktion des Bodens bei diesem Kalkgehalt meist über 7 liegt. Bei noch kalkreicheren Böden ist indes die Reaktion des Extraktes erheblich höher und die Fähigkeit, Phosphorsäure zu lösen, infolgedessen herabgesetzt. Ist der betreffende Boden reich an leicht löslicher Phosphorsäure, so wird jedoch oft so viel gelöst, dass die kolorimetrische Bestimmung auf alle Fälle einen reichlichen Gehalt angibt und also ein richtiges Resultat liefert. Kalkreiche Böden, deren Laktatextrakte hohe Reaktion und niedrigen Phosphatgehalt haben, müssen aber unter besonderer Berücksichtigung der starken Pufferung behandelt werden.

Umfasst die Bodenanalyse, wie es gewöhnlich der Fall ist, auch eine Reaktionsbestimmung, so wird das pH der Extrakte nur für Böden geprüft, deren Reaktion in 1-n Chlorkalium über 6,6 oder in Wasser über 7,2 beträgt. Zu ungefähr 50 ml dieser Extrakte werden 2 Tropfen Bromphenolblau, Lösung 6), gegeben, zweckmässig direkt in die Pulverflaschen, nachdem vorher Proben für die Phosphorsäurebestimmung entnommen

worden sind. Beträgt die Reaktion über 4 (d. h. die Lösung ist stark blau) und die Laktatzahl weniger als 10, so wird entweder der feuchte, schon behandelte Boden noch einmal mit 250 ml Laktatlösung extrahiert oder nur 1 g des Bodens eingewogen und 2 Stunden mit 250 ml Lösung extrahiert. Auf die erste Art kann man reichlich die doppelte, auf die zweite, mehr als die fünffache Kalkmenge beherrschen, weshalb die Extraktion mit 1 g gewöhnlich vorzuziehen ist.

Für die wiederholte Extraktion wird die ganze erste Suspension durchfiltriert, worauf man das Filter mit Boden in die Flasche bringt, wo der übrige, grössere Teil der Bodenprobe noch vorhanden ist, und sie abermals 2 Stunden mit 250 ml Laktatlösung schüttelt. In dem so bereiteten zweiten Extrakt werden Phosphorsäure und ungefähre Reaktion wie oben bestimmt. Hier werden also zwei verschiedene Laktatzahlen angegeben, nämlich sowohl für das erste als für das zweite Extrakt: L_I bzw. L_{II} . Liegt indes auch die Reaktion des zweiten Extrakts erheblich über 4, so muss das Resultat verworfen und 1-g-Einwägung vorgenommen werden.

Auch bei Extraktion von 1 g mit 250 ml wird die Reaktion des Extrakts geprüft und eventuell ein zweites Extrakt hergestellt. Das Resultat wird direkt nach der Eichkurve angegeben, weshalb diese Laktatzahl, $L(1)$, die Anzahl mg P_2O_5 je 20 g Boden angibt. Über die Umrechnung in gewöhnliche Laktatzahlen siehe S. 290. Bei Extraktion von 1 g muss man immer eine Parallelbestimmung ausführen.

D. Messung ohne Kolorimeter.

Wie bereits bemerkt, kann die Laktatmethode mit genügender Genauigkeit auch ohne Kolorimeter durch direkten Vergleich der blaugefärbten Extrakte mit einer Serie Standardlösungen angewendet werden, die gleichzeitig mit den Proben reduziert worden sind. Der Vergleich erfolgt direkt in Flaschen von 50 ml, die deshalb gleichgross sein müssen. Da die ganze Serie Standardlösungen bis zu der Laktatzahl 20 jeden Tag gebraucht wird, werden sie bei der Zubereitung (siehe S. 272)

mit ein paar Tropfen Chloroform oder Xylol versetzt und in Flaschen aufbewahrt, die jedesmal, wenn sie für neubereitete Lösungen in Gebrauch genommen werden, vorher mit konzentrierter Salpetersäure und Wasser gespült werden. Tut man dies, so sind die Lösungen relativ haltbar und können oft noch nach 1—2 Wochen benutzt werden.

Bei Reduktion der Lösungen braucht die Temperatur nicht notwendig 20° zu betragen, wie bei den Messungen mit geeichtem Kolorimeter, sondern es genügt, dass die Extrakte und die Standardlösungen dieselbe Temperatur haben. Da die Zeit vom Zusatz der Molybdänlösung und des Zinnchlorürs bis zum Farbenvergleich strenggenommen für sämtliche Proben und Standardlösungen ziemlich gleich, zweckmässig ca. 15 Min., sein soll, ist es notwendig, rasch zu arbeiten. Es empfiehlt sich deshalb, dass hier zwei Personen zusammenarbeiten, von denen die eine die Molybdänlösung, die andere das Zinnchlorür misst, worauf die eine die Farben vergleicht und die andere die Ergebnisse aufzeichnet. Beansprucht der Farbenvergleich ebensoviel Zeit wie der Zusatz der Lösungen zu den Extrakten, so sind offenbar alle diese Lösungen während gleich langer Zeit reduziert worden, während dagegen die 14 Standardlösungen, die unmittelbar vor der Probeserie mit den Lösungen versetzt wurden, am Ende des Vergleichs beispielsweise 10 Minuten länger gestanden haben als bei seinem Anfang. Dieser Unterschied hat indes keine praktische Bedeutung, da sich die Farbe der Lösungen während 15—30 Min. nach dem Zusatz sehr langsam ändert.

Der Farbenvergleich erfolgt gegen einen gleichmässig beleuchteten, weissen Hintergrund, z. B. einen innen weissgestrichenen Kasten, der vorn teilweise offen und auf der Innenseite der Vorderwand mit Glühlampen versehen ist. Die Laktatzahlen können bei einiger Übung auf 0,2 Einheiten in armen Proben geschätzt werden. Über 10 werden sie auf ganze Einheiten geschätzt.

Ogleich die Laktatlösung, u. a. infolge ihres Gehalts an Kalziumsalzen, nur sehr geringe Mengen Humin säuren löst

(bedeutend weniger als andere bei der Bodenanalyse benutzte Extraktionsmittel, wie z. B. Zitronensäure), erhält man doch mit gewissen Böden gelbe oder orangefarbene Extrakte. Die Farbe nimmt zwar bei Zusatz der stark sauren Molybdänlösung an Stärke ab, aber die noch vorhandene gelbe Farbe gibt mit der von der Phosphorsäure hervorgerufenen Blaufärbung eine blaugrüne Mischfarbe, die den Vergleich mit den Standardlösungen in hohem Grade erschwert. Da stark gelbe Extrakte indes in der Regel nur von Humusböden erhalten werden und die Laktatmethode auch aus anderen Gründen (siehe S. 297) für solche Böden unsicher ist, so hat diese Schwierigkeit nur geringe praktische Bedeutung. — Bei Messung im photoelektrischen Kolorimeter erhält man auch mit den blaugrünen Lösungen eindeutige Ablesungen, die indes wegen der eigenen Absorption der gelben Farbe etwas zu hohen Laktatzahlen entsprechen; der Fehler ist jedoch klein und ohne jede praktische Bedeutung.

3. Feuchtigkeitszahl und Glühverlust.

A. Bestimmung.

Eine Probe der lufttrockenen Feinerde wird in einen Hygrostaten von 50 % relativer Feuchtigkeit bei 20° C gelegt. Nachdem Gleichgewicht eingetreten ist (Gewicht der Probe a), wird die Feuchtigkeit der Bodenprobe durch Trocknen bei 100°—105° C bestimmt (Gewicht der Probe b), worauf auch der Glühverlust in derselben Probe festgestellt wird (Gewicht der Probe c). Die Feuchtigkeitszahl, F , wird definiert als $100(a - b):a$, der Glühverlust, G , als $100(b - c):a$.

Apparatur.

Die Bestimmungen erfolgen in Veraschungsschalen aus Porzellan von 50 mm Durchmesser und 25 mm Höhe. Man kann annehmen, dass ihr Gewicht während einer grösseren Anzahl Versuche konstant bleibt.

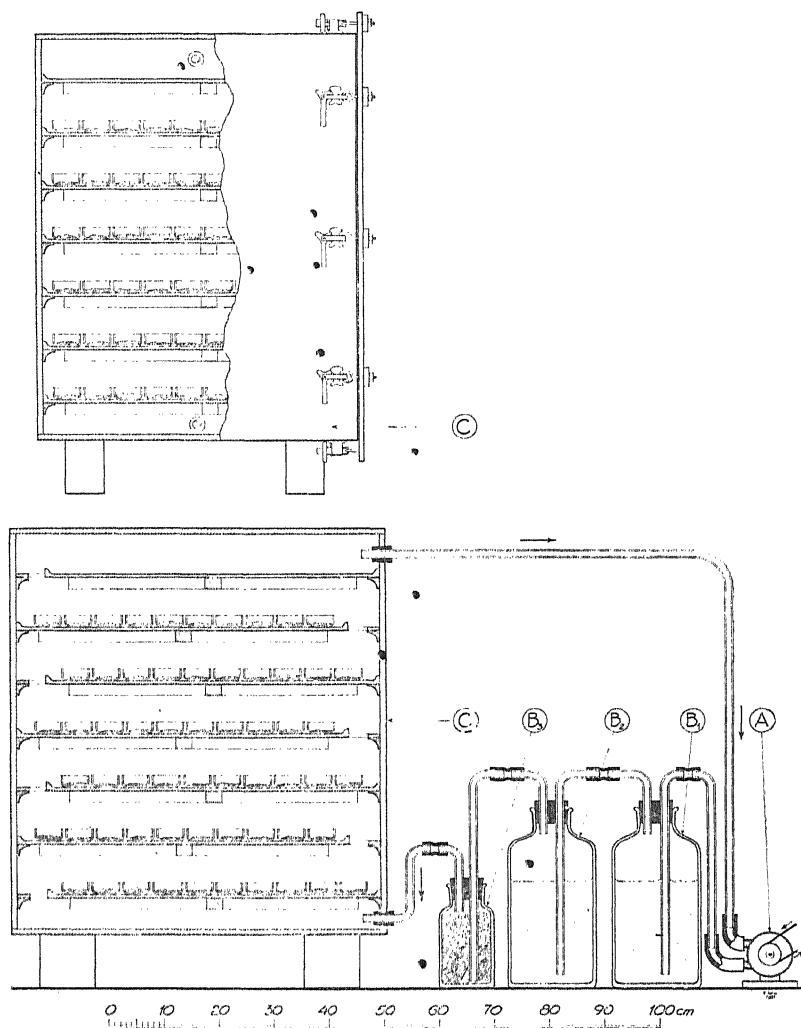


Fig. 4. Hygrostat für Bestimmung von Feuchtigkeitszahlen. Die Zirkulationspumpe *A* treibt die Luft durch die Schwefelsäureflaschen *B₁* und *B₂* sowie den Spritzschutz *B₃* in den Schrank *C*, wo sie gezwungen wird, über sämtliche Proben zu streichen, bevor sie von der Pumpe wieder durch die Schwefelsäure getrieben wird, um Feuchtigkeit aufzunehmen oder abzugeben. Die Regale sind herausnehmbar und werden auch als Träger der Schalen verwendet. Dichtung der Schranktür mit porösen Gummistreifen, Verschluss mit Fensterhaken.

Der Hygrostat, siehe Fig. 4, besteht aus einem Schrank aus gefirnisstem Plywood, der mit einer dicht schliessenden Tür versehen ist. Die Regale des Schrankes, welche herausgenommen werden und gleichzeitig als Träger für den Schalen dienen können, sind so eingesetzt, dass ein unten in den Schrank eintretender Luftstrom über sämtliche Regale streichen muss. Jedes Regal fasst 100 Schalen.

Der Luftstrom wird von der durch einen elektrischen Motor getriebenen Zirkulationspumpe *A* erzeugt und hat eine Geschwindigkeit von ca. 5 Liter je Minute. Er passiert zwei Waschflaschen *B*₁ und *B*₂, welche Schwefelsäurelösung enthalten, und danach einen mit Asbest und Glaswolle gefüllten Tropfenfänger *B*₃, worauf er unten in den Schrank eintritt. Nachdem die Luft sämtliche Regale passiert hat, wird sie wieder zu der Zirkulationspumpe zurückgeleitet.

Die Schwefelsäurelösung soll 43,0 g H_2SO_4 je 100 g Lösung enthalten, um 50 % relative Feuchtigkeit bei 20° C zu erzeugen. Sie wird etwas stärker bereitet, worauf man die Konzentration durch Titration einer abgewogenen Menge bestimmt. Die gewünschte Stärke erhält man dann durch Verdünnung mit Wasser. Da sich die Konzentration der Schwefelsäure, namentlich in der ersten Waschflasche, im Lauf des Versuchs ändert, muss sie hin und wieder, z. B. jeden dritten Tag, kontrolliert werden. Dies geschieht am einfachsten durch ein Areometer von solcher Empfindlichkeit, dass ein Skalenstrich 0,001 in spezifischem Gewicht entspricht. Das Areometer muss durch Prüfung der titrimetrisch gestellten Säure bei 20° C kontrolliert werden. Wenn die Säure in den Waschflaschen von dem so gefundenen Wert abweicht, wird sie durch Zusatz von Wasser oder Schwefelsäure korrigiert. Die hierzu erforderliche Menge berechnet man annähernd aus der Abweichung: 0,001 Einheiten in spezifischen Gewicht entsprechen ca. 0,11 Einheiten in der Gewichtsprozentzahl, welche die Konzentration angibt. Die Menge der Schwefelsäure in jeder Waschflasche muss deshalb approximativ bekannt sein.

Wenn sich die Untersuchung nur auf wenige Proben erstreckt, kann man mit geringeren Kosten auch gewöhnliche Vakuumexsikkatoren oder solche nach MIRSCHERLICH anwenden. Diese werden dann mit der 43,0-proz. Schwefelsäure beschickt. Die Schalen werden zweckmässig auf Uhrgläser gestellt, so dass sie nicht von der Schwefelsäure bespritzt werden können. Der Schliff wird mit Gummifett geschmiert. Der Exsikkator wird auf einen Druck von ca. 10 mm Hg evakuiert. Zur Kontrolle dient ein verkürztes Quecksilbermanometer, das in den Exsikkator gestellt wird. Für die Kontrolle der Schwefelsäurekonzentration gilt das oben Gesagte. Beide Methoden ergeben praktisch dasselbe Resultat.

Die ganze Apparatur steht in einem Raum, dessen Temperatur bei $20^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{ C}$ gehalten wird (vgl. S. 269).

Da es von Wichtigkeit ist, dass die Wägungen rasch erfolgen, weil sich sonst der Feuchtigkeitsgehalt der Proben ändern kann, wird für sämtliche hierher gehörige Wägungen eine »gedämpfte« Waage mit einer Genauigkeit von mindestens 0,01 g verwendet. An der Zentralanstalt hat sich eine Ölgedämpfte Waage von Starke und Kammerer, Wien, deren Skala 10 g umfasst (Gewichten, kleiner als 10 g, werden also nicht verwendet) ausserordentlich bewährt.

Das Trocknen geschieht in einem elektrisch erwärmten Trockenschrank, der, ohne dass die Ventilation beeinträchtigt wird, die Anzahl Proben fassen kann, die man voraussichtlich an einem Tage ausführen wird.

Das Glühen erfolgt in elektrischen Schalenöfen mit einem flachen, nichromumwickelten Tiegel von 16 cm Durchmesser und ca. 6 cm Tiefe. Die Öfen fassen also 7 Schalen. Die Temperatur wird zweckmässig durch einen »Birkakran« oder einen Heraeus' »Energie-Regler« reguliert. Deckel für die Öfen können aus 2 mm dicken Aluminiumscheiben in Form eines Sechsecks geschnitten werden, von dem drei Ecken nach unten gebogen werden, so dass sie 1 cm hohe Füße bilden. Hierdurch erhält die Luft Zutritt bei der Verbrennung. Die Deckel werden mit Griffen aus Aluminiumdraht versehen.

Ausführung.

Ungefähr 5 g lufttrockene Feinerde werden in geglühte und gewogene Veraschungsschalen gebracht, die dann in den Hygro-

staten gestellt werden. Von sehr humusreichen und leichten Böden nimmt man nur so viel, dass die Schale ungefähr zur Hälfte gefüllt wird. Die Schalen bleiben 3—4 Tage im Hygrostaten.

Versuche ergaben, dass sich Gleichgewicht in den meisten Fällen schon nach 24 Stunden einstellte, mit Ausnahme von Humusböden, Torfböden und sehr schweren Tonböden, wo konstantes Gewicht erst nach 3—5 Tagen erhalten wurde. Von 20 repräsentativen Bodenproben besaßen nämlich nach 24 Stunden 11 Stück 99,0 % oder mehr der schliesslichen Feuchtigkeit. Nach 2 Tagen waren sämtliche Proben ausser zwei humusfreien, sehr schweren Tonböden (Untergrundproben) und einem Moorboden über 99,0 % des Endwertes gekommen, und diese drei lagen bei 98,9, 98,6 und 98,7 %. Nach 3 Tagen waren die entsprechenden Ziffern 99,1, 99,1 und 99,3, nach 4 Tagen 99,3, 99,7 und 99,6, und nach 5 Tagen endlich 100,0, 100,0 und 99,8 %. Für die letztgenannte Moorbodenprobe wurde der Endwert erst nach 6 Tagen erreicht.

Nachdem man die Proben aus dem Hygrostaten genommen hat, werden sie so rasch wie möglich gewogen. Bei Arbeit mit längeren Serien werden die Proben, die nicht unmittelbar gewogen werden, z. B. mit einem Papierbogen, bedeckt, um die Luftzirkulation zu vermindern.

Das Trocknen erfolgt während 18 Stunden (nachts) bei einer Temperatur von 100°—105° C. Die Schalen werden aus dem Trockenschrank genommen und in Exsikkatoren gestellt. Jede Schale wird mit einer runden Aluminiumplatte von 6 cm Durchmesser (aus 1 mm dickem Aluminiumblech) bedeckt. Wenn man die Schalen in mehreren Schichten übereinanderstellt, finden ungefähr 20 Stück in einem 20-cm-Frühlingsexsikkator Platz. Letzterer braucht kein Trockenmittel zu enthalten. Verwendet man aber ein solches, so muss es Phosphorpentoxyd sein, nicht Chlorkalzium, welches, wenn es einige Zeit im Gebrauch gewesen ist, Feuchtigkeit an die Bodenproben abgibt. Das Phosphorpentoxyd wird in einer Schale auf den Boden des Exsikkators gebracht, nicht direkt auf diesen. Beim Wägen kann der Deckel des Exsikkators die ganze Zeit über abgehoben sein, da die Aluminiumdeckel über den Schalen die Feuchtigkeitsaufnahme genügend hindern.

Bevor man die Bodenproben in die Öfen setzt, werden letztere auf deutliche Rotglut, aber nicht höher, erhitzt. Einige Minuten, nachdem sie eingesetzt worden sind, zündet man die abgehenden Rauchgase an. Wenn diese aufgehört haben zu brennen, werden die Ofendeckel aufgelegt. Nach 20 Minuten wird die Asche mit einem groben Platindraht umgerührt. Nach weiteren 10 Minuten pflegt die Probe eine homogene Farbe zu haben (keine stark glühenden Teilchen) und wird nun als fertig betrachtet. Sehr humusreiche Böden erfordern jedoch einstündiges Glühen mit wiederholten Umrühren.

Nach dem Glühen werden die Schalen in runde Aluminiumbehälter (Durchmesser 18 cm, Höhe 9 cm) mit einigermassen dichtschliessendem Deckel gesetzt und in der oben angegebenen Weise mit Aluminiumplatten bedeckt. Nach Abkühlung wird gewogen.

B. Erläuterungen.

Wie bereits in der Einleitung angedeutet wurde, hat sich bei der praktischen Nachprüfung der Laktatmethode recht bald herausgestellt, dass dieselbe Grenzzahl nicht bei allen Böden angewandt werden konnte (FRANCK, 1933): je höher der Tongehalt nach gewöhnlicher Beurteilung war, um so niedriger musste die Grenzzahl angesetzt werden. Es erschien deshalb wünschenswert, die ziemlich subjektive Bodenklassifikation zu vermeiden und sie durch objektive Messung der Eigenschaften oder Bestandteile der Böden zu ersetzen, welche vermutlich die wechselnden Grenzzahlen bedingen, in erster Linie des Tongehaltes. Statt wechselnde Grenzzahlen zu benutzen, könnte man natürlich die direkt gefundenen Laktatzahlen mit einem je nach der Bodenart verschiedenen Faktor multiplizieren und so für alle Bodenarten direkt vergleichbare »Phosphatwerte« bekommen. Das letztere Verfahren dürfte vor allem bei Kartierung den Vorzug verdienen.

Um den Tongehalt in Bodenproben zu schätzen, bedient man sich schon ziemlich lange als Hilfe und zur Kontrolle bei Bodenklassifizierung der Hygroskopizitätsmethode von MIT-

SCHERLICH in Verbindung mit Bestimmung des Glühverlustes. Die erstere ist indes, auch in ihrer von EKSTRÖM (1927, S. 88) vereinfachten Ausführung⁵, recht teuer und zeitraubend, wenn es sich, wie hier, um sehr grosse Probserien handelt. Wir zogen es deshalb vor, Versuche mit einer im Prinzip von PURI, CROWTHER & KEEN (1925) angegebenen Methode zu machen, bei der die Bodenproben mit Luft von 50 % relativer Feuchtigkeit ins Gleichgewicht gesetzt werden, statt wie nach MITSCHERLICH'S Verfahren ca. 96 %. Der Vorteil der Methode liegt nicht, wie ihre Urheber und andere nach ihnen behauptet haben, darin, dass die von der Bodenprobe aufgenommene Wassermenge weniger abhängig von kleinen Variationen der Luftfeuchtigkeit ist, denn dies wird dadurch kompensiert, dass die für die Feuchtigkeitsregulierung der Luft benutzte Schwefelsäure bei der von Mitscherlich angewendeten grösseren Verdünnung viel besser in ihrem Wasserdampfdruck »gepuffert« ist. Der Vorteil besteht in erster Linie darin, dass von gewöhnlichen luftgetrockneten Proben so viel kleinere Wassermengen aufgenommen oder abgegeben zu werden brauchen, und dass sich das Gleichgewicht deshalb rascher einstellt.

Leider konnte keine Rücksicht auf die Hysteresis genommen werden, die bei Einstellung des Wassergleichgewichts besteht: eine schon anfangs feuchte Probe stellt sich auf einen etwas höheren Wassergehalt ein, als wenn die Probe anfangs stark getrocknet war (PURI, CROWTHER & KEEN, 1925). Wegen dieser Erscheinung ist es jedoch wünschenswert, dass alle Proben vor dem Einwiegen für die betreffende Bestimmung ungefähr dieselbe Vorbehandlung haben, d. h. dass sie vor der Feinverteilung und dem Sieben bei etwa derselben Luftfeuchtigkeit und Temperatur getrocknet worden sind und dass diese ungefähr die im Hygrostaten herrschenden waren. Es ist dann, wie bereits bemerkt, ein Vorteil, dass der Hygrostat bei der von uns gewählten Methode das »Klima« hat, welches man auch sonst innerhalb des Hauses erstrebt. Das Ideal wäre natürlich, dass die Proben bei ihrer Ankunft im Laboratorium in einen bei 20° und 50 % relativer Feuchtigkeit klimatisierten

Raum gelegt würden, in dem auch Feinverteilung, Sieben und eventuelles Nachtrocknen erfolgen könnte. Damit würde der Hygrostat unnötig und Zeit erspart werden. Ein grösserer solcher kombinierter Thermo- und Hygrostat dürfte jedoch einstweilen noch ziemlich kostspielig sein, obgleich die Entwicklung auf diesem Gebiet bekanntlich rasch fortschreitet.

Wenn der Wassergehalt der Bodenproben an trockener Probe berechnet wird, ergibt unsere Methode nahezu 40 % des Wassergehalts in nach Mitscherlich behandelten Proben. Ausnahmen bilden, vermutlich wenigstens teilweise infolge von Hysteresiserscheinungen, sehr schwere Untergrundproben.

Die empirisch, nach Vergleichen zwischen Feldversuchsergebnissen und Laktatanalyse in einer sehr grossen Anzahl von Fällen, abgeleiteten Methoden für Umrechnung der Menge laktatlöslicher Phosphorsäure in »Phosphatwert« werden in einem späteren Abschnitt behandelt (S. 289). Folgende Ausführungen können vielleicht zum Verständnis der Natur der hier in Betracht kommenden Korrektur beitragen.

Die Eigenschaften unserer Ackerböden bestimmen sich in vielen Beziehungen nach dem, was man oft, mit einer groben, aber anwendbaren Approximation, ihren »Tongehalt« und »Humusgehalt« nennt. Wenn auch ausser Zweifel steht, dass grosse qualitative Unterschiede zwischen »Ton« und »Humus« in verschiedenen Böden bestehen, so können wir doch erwarten, dass die Feuchtigkeitszahl I' und der Glühverlust G , bestimmt in der obigen Weise, in erster Linie ein Ausdruck für den Ton- und Humusgehalt sind. Bei Bodenklassifizierung pflegt man hierauf nach Gruppeneinteilung der Proben Rücksicht zu nehmen. Man nimmt Korrektur an I' (oder W_H nach MITSCHERLICH) nach dem ungefähren Humusgehalt der Probe vor, worauf man den korrigierten I' -Wert als Mass für den Tongehalt benutzt. Ebenso korrigiert man G nach dem ungefähren Tongehalt, um ein Mass für den Humusgehalt der Probe zu bekommen (EKSTRÖM, 1927). Im Grunde sind ja diese Verfahrensarten eine recht primitive Lösung eines Gleichungssystems mit zwei Gleichungen und zwei Unbekannten,

welches in folgender Weise anschaulicher formuliert und gelöst werden kann:

Angenommen, einem Tongehalt von 100% entsprechen
 $I' = 100k$ und $G = 100m$
 und » Humusgehalt von 100% entsprechen
 $I' = 100l$ und $G = 100n$

So erhalten wir für jede beliebige Probe mit dem Tongehalt T und dem Humusgehalt H , vorausgesetzt dass Feuchtigkeitszahl und Glühverlust je für sich dem Ton- und Humusgehalt proportional sind,

$$I' = kT + lH$$

$$G = mT + nH.$$

Hieraus ergeben sich direkt die T - und H -Werte:

$$T = \frac{nI' - lG}{kn - lm},$$

$$H = \frac{kG - mI'}{kn - lm}.$$

Um die Konstanten k , l , m und n zu finden, haben wir es für am zweckmässigsten gehalten, Bestimmungen von I' und G mit dem Ergebnis von Bodenklassifikationen einer sehr grossen Anzahl Proben zu vergleichen und solche Werte zu wählen, die sich am besten an die Klassifikation anschliessen. Wenn der Gedankengang richtig ist, müssen die verschiedenen Bodenartengruppen je für sich an verschiedenen Stellen eines rechtwinkligen Koordinatensystems mit I' und G als Achsen angesammelt sein, und der Ton- und Humusgehalt müssen durch ein schrägwinkliges Liniensystem repräsentiert werden, dessen Winkel und Abstände durch die Konstanten k , l , m und n bestimmt sind. Ausgenommen sehr humusreiche Böden — wo von vornherein erwartet werden kann, dass die qualitativen Unterschiede sehr gross sind — zeigte sich auch, dass die verschiedenen Bodenartenklassen gut an verschiedenen Stellen

eines solchen Koordinatensystems beisammen lagen, jedoch natürlich so, dass die Gebiete der einzelnen Klassen teilweise ineinanderflossen. Folgende Werte der Konstanten gaben die wahrscheinlichsten Ziffern für den Humus- und Tongehalt:

$$\begin{array}{rcl} k & = & 0,11 \\ , \quad m & = & 0,05 \\ \quad \quad l & = & 0,20 \\ , \quad \quad n & = & 1,0. \end{array}$$

Dies würde also bedeuten, dass ein hypothetischer reiner Ton eine Feuchtigkeitszahl von 11 % und einen Glühverlust von 5 % ergeben würde, während die entsprechenden Ziffern für reine Humuserde 20 bzw. 100 sein würden. Schon die letzten beiden Zahlen (deren Summe über 100 % beträgt) sowie die Ableitung der Konstanten sagen ja, dass es sich hier um reine Rechenwerte handelt, die mit grosser Vorsicht auf extremere Bodentypen angewandt werden müssen. Setzt man die eben erwähnten Werte der Konstanten in die obigen Gleichungen für T und H ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} T &= 10P - 2G, \\ H &= 1,1G - 0,5P. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen würden es also ermöglichen, ohne Klasseneinteilung aus den gemessenen P und G den Prozentgehalt »Ton« und »Humus« in Ackerböden zu berechnen. Wie bereits bemerkt, kann das letzte Gleichungssystem einem leicht konstruierbaren Diagramm zugrunde gelegt werden, wo Ton- und Humusgehalt unmittelbar aus einem schrägwinkligen Liniensystem abgelesen werden können. Noch einfacher kann die fragliche Berechnung mit Hilfe eines Nomogramms geschehen, welches in Fig. 7 eingefügt ist. Indem man ein Lineal zwischen die gemessenen Werte von P und G legt (die linken Skalen der Doppelskalen auf der Figur), können T und H direkt aus den respektiven Skalen des Nomogramms abgelesen werden.

Indes ist es nicht die Bodenklassifikation als solche, die

uns in diesem Zusammenhang in erster Linie interessiert, sondern die Möglichkeit, mit ihrer Hilfe die direkt bei der Analyse gefundene Laktatzahl in einen mit den praktischen Verhältnissen besser übereinstimmenden „Phosphatwert“ zu korrigieren. Da diese Korrektur, wie oben bemerkt, nach den an der Landwirtschaftlichen Abteilung der Zentralanstalt gewonnenen Erfahrungen eine Funktion des beurteilten Tongehalts der Probe ist und letzterer nach dem oben Gesagten eine einfache Funktion von P' und G' sein dürfte, muss also die Grösse der Korrektur direkt aus den gemessenen P' und G' hergeleitet werden können. Erst seit ganz kurzer Zeit glaubt man an der Landwirtschaftlichen Abteilung ein so grosses Erfahrungsmaterial von Analysen und Feldversuchen gesammelt zu haben, dass der Zusammenhang zwischen der fraglichen Korrektur, der Feuchtigkeitszahl und dem Glühverlust mit einiger Sicherheit auf die in einem späteren Kapitel beschriebene Art festgestellt werden kann. Der Zusammenhang ist nicht linear, wie wir zuerst annahmen (EGNÉR & NYDAHL, 1935), sondern der Glühverlust tritt als ein quadratisches Glied ein.

Die Vornahme der Korrektur in der soeben angedeuteten Weise statt nach einer Klassifikation des Bodens gemäss den gewöhnlichen Beurteilungsprinzipien muss bessere und zuverlässigere Resultate ergeben. Wenn man auch, wie die Pedologen jetzt allgemein anzunehmen scheinen (vgl. GUSTAFSSON, 1937), nicht allzusehr an den engen Zusammenhang z. B. zwischen Tongehalt und Hygroskopizität glauben darf, so hat man doch Anlass zu der Vermutung, dass das Verhalten der Phosphorsäure zum Boden grössere Ähnlichkeit mit dem des Wassers zeigen wird als mit den mechanischen Eigenschaften des Bodens, die ja der gewöhnlichen Bodenklassifikation zugrunde gelegt werden.

4. Bestimmung des Volumgewichts.

Die lufttrockene Feinerde wird in einem Messzylinder durch wiederholte Stösse zusammengepackt. Das Volumen (a) wird

abgelesen und das Gewicht (b) bestimmt. Das Volumgewicht, γ , wird als b/a g/cm³ definiert.

Apparatur und Ausführung.

Die Bestimmungen finden in folgender Weise statt (siehe Fig. 5 und 6). Die Messzylinder (100 ml) werden etwa zur Hälfte ohne Schütteln, mit Boden gefüllt und die Maschine

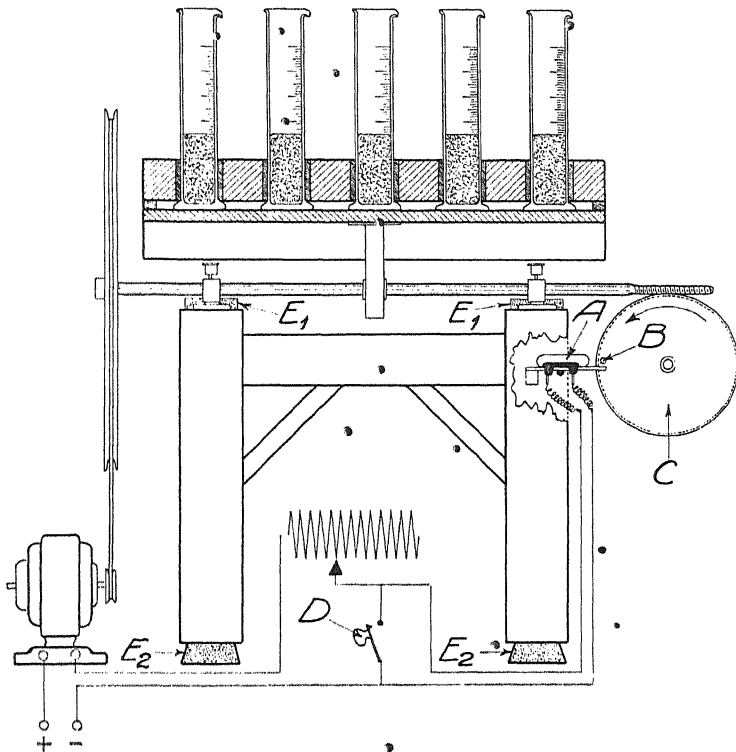


Fig. 5. Stossapparat zur Bestimmung des Volumgewichts von Bodenproben, von vorn gesehen. Die Quecksilberschalttröhre A wird vom Stift B am Zahnrade C betätigt und schaltet dabei den Motor aus. Da das Übersetzungsverhältnis zwischen der Achse des Stossapparats und C 1:200 ist, macht die Maschine automatisch 200 Schläge nach dem Anlassen. Letzteres erfolgt dadurch, dass der Kontakt D einige Augenblicke geschlossen wird, bis der Stift B den Fangarm des Quecksilberschalters losgelassen hat. E_1 und E_2 sind Stossdämpfer aus Kork. Die Maschine soll ungefähr einen Schlag je Sekunde machen. Die Schlaghöhe soll 5 cm betragen.

in Betrieb gesetzt. Sie macht dann 200 Schläge und bleibt von selbst stehen, indem die Quecksilberschaltröhre *A* von dem Stift *B* am Zahnrad *C* geneigt wird, welches von der Schnecke an der Achse der Maschine getrieben wird. Man füllt dann mehr Boden bis ungefähr 100 ml Gesamtvolumen auf und

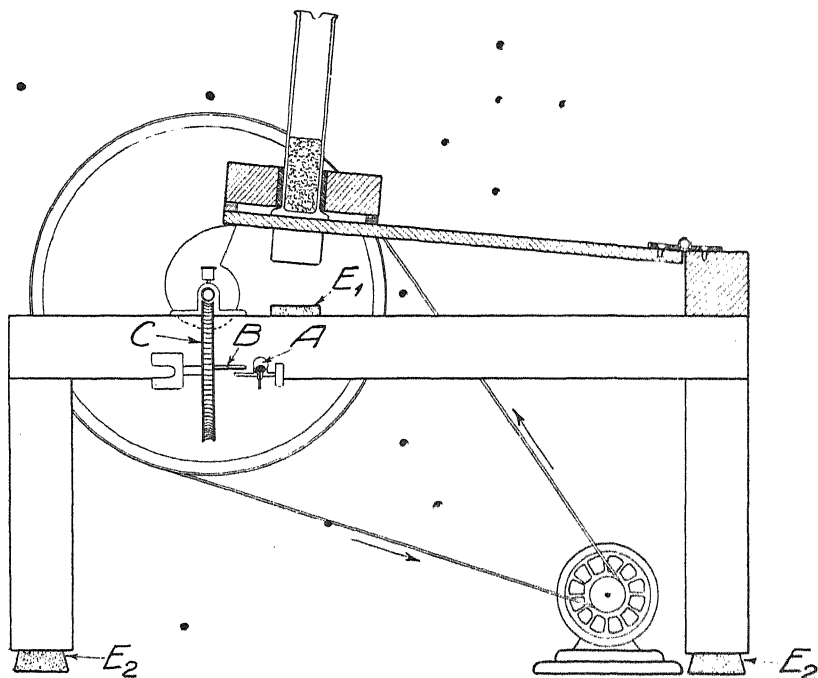


Fig. 6. Stossapparat, von der Seite gesehen. Die Befestigungsvorrichtungen für die Messzylinder können eventuell so geändert werden, dass zwei Reihen (also 10 Messzylinder) gleichzeitig gestossen werden können. Die Reihen müssen dann dicht aneinander stehen, so dass die Fallhöhe ungefähr dieselbe ist.

setzt die Maschine wieder in Betrieb, indem man den Kontakt *D* einige Augenblicke schliesst, bis *B* den Fangarm des Quecksilberschalters losgelassen hat. Nachdem die Maschine wieder stehengeblieben ist, werden die Volumina in den Messzylindern abgelesen und die letzteren gegen ihre Taragewichte gewogen und so das Nettogewicht des Bodens bestimmt. Um Stäuben

während des Schüttelns zu verhindern, wurden mit Vorteil Gummihütchen benutzt, die über die Mündungen der Messzylinder gezogen wurden.

Die Volumengewichtsbestimmungen können, wenn es sich um wenige Analysen handelt, auch mit der Hand ausgeführt werden.

5. Umrechnung und Deutung der Analysenbefunde.

Die Korrekturen, die an den Resultaten einer chemischen Bodenanalyse vorgenommen werden müssen, um sie in möglichst gute Übereinstimmung mit den Verhältnissen im Felde zu bringen, sind von zweierlei Art: teils solche, die für alle Methoden gleich sind, teils solche, die von den Eigenarten der gewählten Analysenmethode abhängig sind, insbesondere dem Extraktionsmittel, der Extraktionsart und der Vorbehandlung der Proben. Zu den Korrekturen der ersten Art gehören Umrechnung auf die Feldverhältnisse durch Berücksichtigung der Tiefe der Ackerkrume und des Volumengewichtes des Bodens sowie des Gehalts an Steinen und Kies. Für die Laktatmethode speziell sind dagegen die Korrekturen wegen Humus- und Tongehalts sowie wegen der Reaktion des Bodens, die bei ihrer praktischen Ausprobung als erforderlich gefunden wurden. Als Endresultat nach allen diesen Korrekturen erhält man den *Phosphatwert* des Bodens, der seinen Gehalt an für die Pflanzen zugänglicher Phosphorsäure (P_2O_5) in kg je ha bei Gelegenheit der Probenahme angeben soll.¹

Laktatzahlen, die auf Grund des Kalü Gehaltes des Bodens durch Extraktion von 1 g Boden mit 250 ml Lösung bestimmt worden sind, werden in gewöhnliche Laktatzahlen durch Multi-

¹ Die folgende Darstellung bezieht sich auf die Methoden für Umrechnung der Laktatzahlen, die jetzt an der Landwirtschaftlichen Abteilung der Zentralanstalt angewandt werden. Die Korrekturen wegen Stein u. dgl. und wegen der Reaktion des Bodens sowie die Vornahme wiederholter Extraktion und »1-g-Einwägung« sind auf Anregung des Oberassistenten O. FRANCK und des Agronomen N. G. BENGTSSON daselbst eingeführt worden, welche auch die Grösse der verschiedenen Korrekturfaktoren praktisch abgeleitet haben.

plikation mit dem Faktor 3,3 umgerechnet. Wegen der verhältnismässig vollständigen Extraktion bei der kleineren Menge Boden erhält man nämlich bei gewöhnlichen, mässig gepufferten Böden aus 5 g nicht 5-mal so viel Phosphorsäure wie aus 1 g, sondern durchschnittlich nur 3,3-mal so viel. Es wird also angenommen, dass dieses Resultat auch für die stark gepufferten Böden gilt, wo 1-g-Einwäge stattfinden muss, weshalb allgemein gilt:

$$L(5) = 3,3L(1).$$

Sind dagegen zwei Extraktionen mit derselben Einwägung vorgenommen worden, so werden die in den beiden Extrakten direkt abgelesenen Laktatzahlen vereinigt nach der Formel:

$$L = I_A + 0,5L_{II}.$$

In den seltenen Fällen, wo zwei Extraktionen an 1 g Erde gemacht wurden, verwendet man in Übereinstimmung hiermit die Gleichung

$$L = 3,3[L_I(1) + 0,5L_{II}(1)].$$

Die Feinerde, an der die laktatlösliche Phosphorsäure bestimmt wird, bildet nur einen Teil des Ackerbodens, weil Steine und Geröll bei der Probenahme nicht mitentnommen und der Kies fortgesiebt wurde. Ist

s_1 = die von Steinen und Geröll bedeckte Fläche in Prozent der Ackerfläche,

s_2 = Prozentsatz Kies in der lufttrockenen Probe (Absiebungsprozentsatz),

v = Volumgewicht von lufttrockener Feinerde, sowie

m = Tiefe der Ackerkrume in cm,

so beträgt das Volumen der Ackerkrume je 1 Hektar $m \cdot 10^5$ Liter, und das Volumen von Steinen und Geröll den Bruch-

teil $\left(\frac{s_1}{100}\right)^{\frac{3}{2}}$ hiervon. Kies + Feinerde machen also zusammen

$m \cdot 10^5 \left[1 - \left(\frac{s_1}{100}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$ Liter je Hektar aus, und der Kies allein

$\frac{s_2}{2}$ % hiervon, weil das Volumgewicht der im Kies enthaltenen Mineralien und Gesteine durchschnittlich ungefähr zweimal so gross ist wie das Volumgewicht der porösen Feinerde (2,7 gegen 1,35—1,40, vgl. EGER, 1932, S. 17). Das Gewicht der lufttrockenen Feinerde ist deshalb $mv \cdot 10^5 \left[1 - \left(\frac{s_1}{100} \right)^3 \right] \left[1 - \frac{s_2}{200} \right]$ kg je ha. Da die laktatlösliche Phosphorsäure in 1 kg Feinerde $L \cdot 10^{-5}$ kg beträgt, erhält man den *Phosphatwert* P des Ackerbodens nach der Formel:

$$P = Lmv \left[1 - \left(\frac{s_1}{100} \right)^3 \right] \left[1 - \frac{s_2}{200} \right] \cdot f_1(\text{pH}) \cdot f_2(F, t).$$

wo die Korrekturfaktoren f_1 und f_2 eingeführt sind, damit der Phosphatwert unabhängig von Reaktion und Bodenart wird. Da s_1 durch eine ziemlich grobe Schätzung erhalten wurde, kann das zweite Glied der ersten Klammer mit genügender Genauigkeit durch $\frac{s_1}{200}$ ersetzt werden, wenn s_1 kleiner ist als 30 %, und sonst durch $\frac{2s_1}{300}$. Besser und bequemer kann man

zu dieser Volumkorrektur wegen Kies, Geröll und Steinen das obere Nomogramm in Fig. 9 benutzen, wo das Produkt der Klammern unmittelbar aus den gegebenen Werten von s_1 und s_2 abgelesen werden kann. Wo es in Ausnahmefällen möglich war, bei der Probeentnahme im Feld durch Sieben den Prozentsatz Stein und Geröll in Gewichtsprozent einer einigermaßen lufttrockenen Probe zu bestimmen, muss die Korrektur natürlich in derselben Weise geschehen wie wegen Kies in der obigen Formel.

Der Korrekturfaktor für die Reaktionszahl des Bodens in Wassersuspension ergab sich zu 1 für pH unter 6 und zu 0,6 für pH über 7,5; für die dazwischen liegenden Werte ergibt er sich approximativ aus der Formel:

$$f_1 = \frac{10 - \text{pH}}{4}.$$

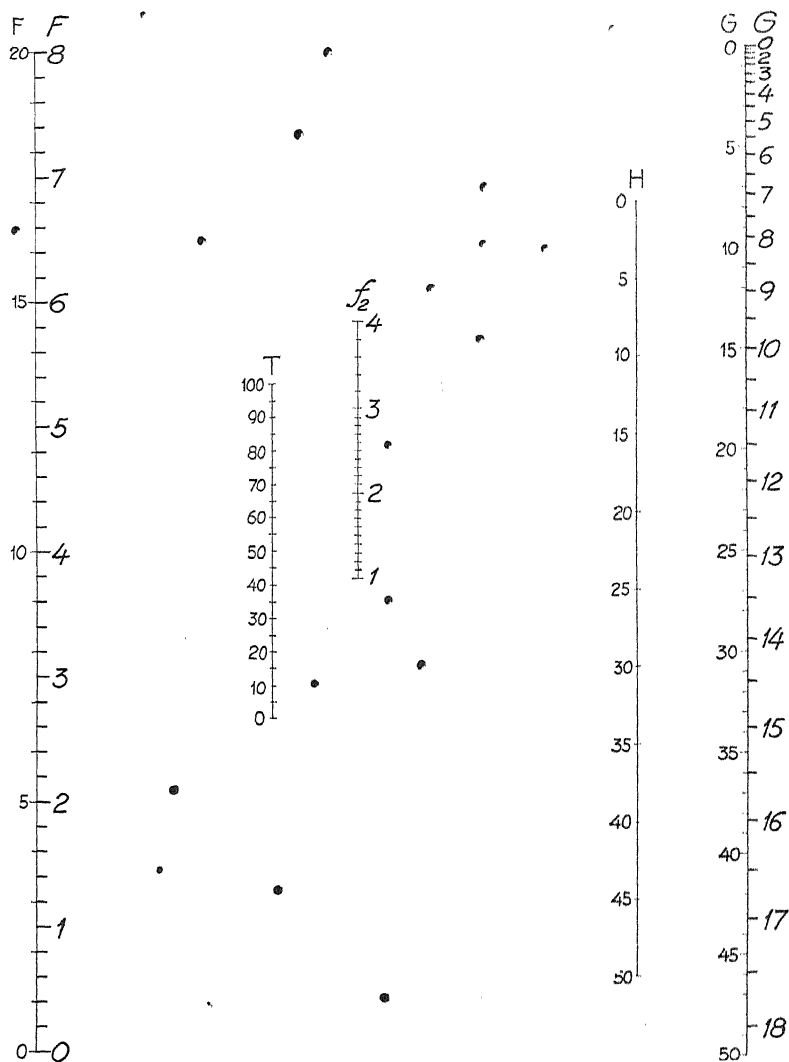


Fig. 7. Nomogramm für Berechnung: 1) des Tongehaltes (T) und des Humusgehaltes (H) aus F und G (linke Skalen), sowie 2) des Korrekturfaktors f_2 (rechte Skalen).

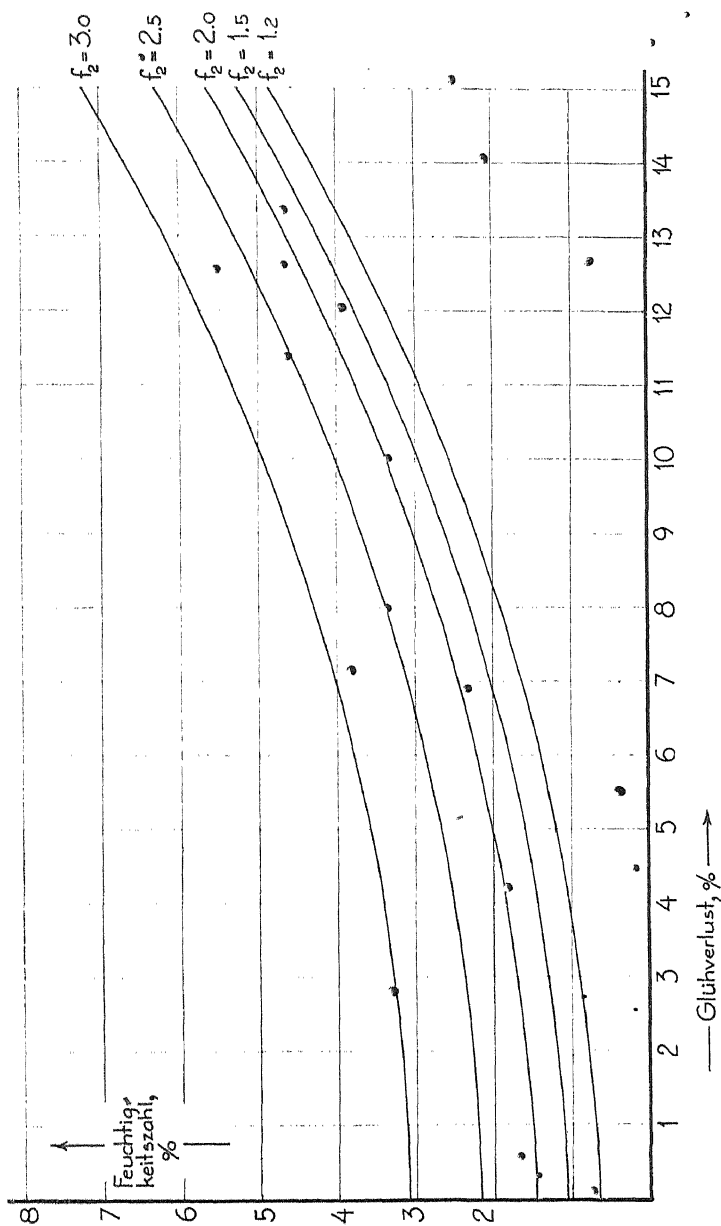


Fig. 8. Der Korrekturfaktor f_2 als Funktion der Feuchtheitszahl und des Glühverlustes.

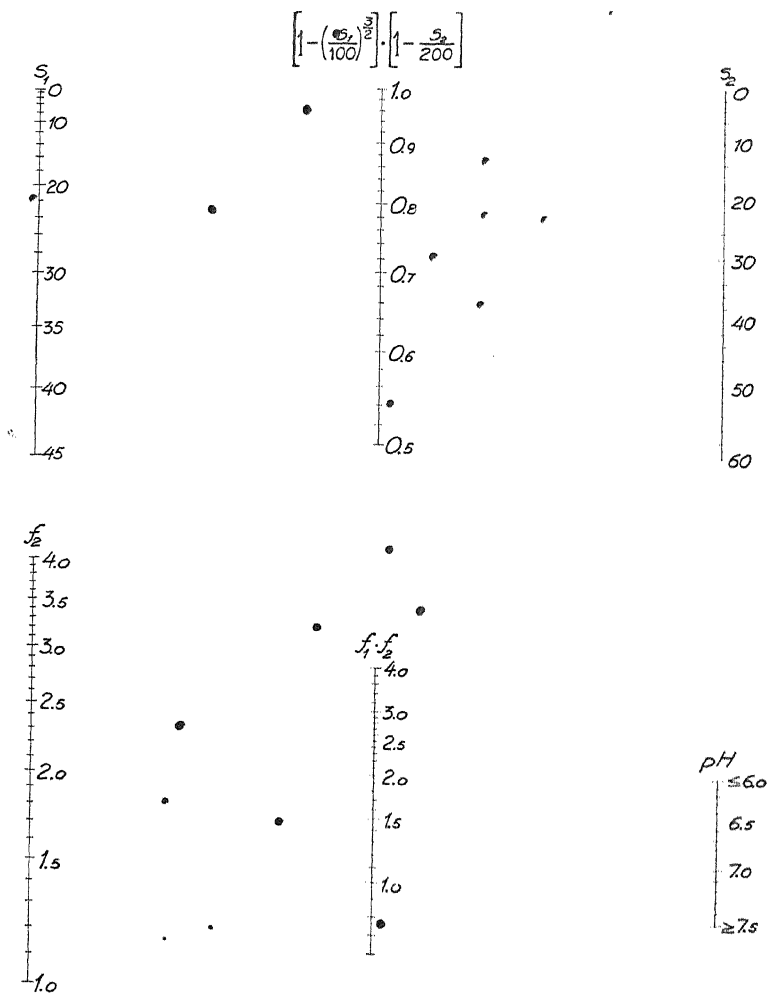


Fig. 9. Nomogramm für Berechnung: 1) des Korrektionsfaktors für den Gehalt des Ackerbodens an Steinen, Singel und Kies (zu oberst), sowie 2) des Produktes der Korrektionsfaktoren $f_1(pH)$ und f_2 von Fig. 7.

Die Korrektur wird am bequemsten, zusammen mit f_2 , mit Hilfe des unteren Nomogramms in Fig. 9 berechnet.

Der Korrekturfaktor f_2 für die Bodenart wird nach FRANCK und BENGTSSON für schwedische Mineralböden (Glühverlust höchstens 15%) in Fig. 8 als Funktion der Feuchtigkeitszahl F' und des Glühverlustes G angegeben, welche nach S. 276 bestimmt sind. Diese Funktion kann annähernd durch die Gleichung

$$1,25f_2 = 1 + F' - 0,02G^2$$

wiedergegeben werden, welche sich ihrerseits in Nomogrammform in Fig. 7 findet. Der Korrekturfaktor f_2 kann dort unmittelbar aus den gemessenen F' und G (den rechten Skalen) abgelesen werden.

Unter Benutzung der Nomogramme ist die einfachste Berechnungsmethode folgende:

1) f_2 wird aus Fig. 7 genommen und danach $f_1 f_2$ aus Fig. 9, welcher letztgenannter Wert auf dem Rechenschieber eingestellt wird.

2) Die Volumkorrektur für s_1 und s_2 wird aus Fig. 9 abgelesen und mit der vorhergehenden multipliziert.

3) Das soeben erhaltene Produkt wird der Reihe nach mit v , m und L multipliziert. Die Ablesung der Nomogramme erfolgt am besten mit einer Zelluloidscheibe, die mit einem geraden, feinen Ritz versehen ist, welcher natürlich, um Parallaxenfehler zu vermeiden, bei der Benutzung nach unten, gegen das Papier, gelegt wird.

Wenn F' und G nicht nach den oben angegebenen Methoden bestimmt sind, sondern die Bodenart nach gewöhnlichen Methoden beurteilt worden ist, werden folgende Werte für f_2 verwendet:

Kies und grobe Sandböden	1,0
Sandige Lehme und lehmige Sande	1,5
Lehmböden	2,0
Tonböden	2,5
Schwere Tonböden	3,0

Der Phosphatwert P gibt, wie bereits bemerkt, den Gehalt des Bodens an pflanzenlöslicher Phosphorsäure in kg P_2O_5 je Hektar bei der Probeentnahme an oder beansprucht wenigstens, dies zu tun. Dagegen folgt aus einem niedrigen Phosphatwert nicht mit Notwendigkeit, dass der Boden in erster Linie mit Phosphat gedüngt werden muss, da möglicherweise statt dessen Kalkung erforderlich ist, um die Reaktionszahl zu erhöhen und so die vorhandene Phosphorsäure in pflanzenlösliche Form zu bringen. Ist beispielsweise die Reaktionszahl in Wasseraufschlammung 5,0 und der Phosphatwert 100, so ist Kalkung, nicht Phosphatdüngung, die vor allem erforderliche Massnahme. Ist dagegen die Reaktion neutral oder alkalisch (pH über 6,5) und liegt der Phosphatwert unter 150, so besteht mit Sicherheit Phosphatbedürfnis. Bei Phosphatwerten zwischen 150 und 250 kann der Phosphatzustand als ziemlich befriedigend bezeichnet werden, und es besteht kein unmittelbares Phosphatbedürfnis. Liegt endlich der Phosphatwert über 250, so ist der Boden reich an pflanzenzugänglicher Phosphorsäure.

Bei Beurteilung des Düngungsbedarfs muss in gewissen Fällen auch der Untergrund berücksichtigt werden. Gewöhnlich enthält dieser zwar sehr wenig Phosphorsäure, aber es kommen doch einzelne Fälle vor, wo sein Gehalt an laktatlöslicher Phosphorsäure ebenso gross oder sogar grösser ist als der Gehalt der Ackerkrume. Besonders Pflanzen mit langen Wurzeln, z. B. Zuckerrüben, können dann Phosphorsäure auch aus dem Untergrund entnehmen. Die Untergrundanalyse ist ferner von Bedeutung, wenn man beurteilen will, ob eine tiefere Bearbeitung des Bodens vorteilhaft ist.

Soeben wurde die Fähigkeit der Zuckerrüben erwähnt, aus tieferen Bodenschichten einen Teil ihres Phosphatbedarfs zu ziehen. Natürlich bestehen auch in anderen Beziehungen Unterschiede zwischen den Ansprüchen verschiedener Pflanzen in bezug auf Phosphatversorgung, welche ebenso wie das Klima, der allgemeine Kulturzustand des Bodens, das Vorhandensein anderer Pflanzennährstoffe, die Preise von Kunstdünger und Ernteprodukten usw. bei Beurteilung der geeigneten Phosphat-

düngung eines gewissen Bodens mit in Berechnung gezogen werden müssen.

Die *Humusböden* nehmen hinsichtlich der Anwendbarkeit der Laktatmethode (wie anderer Extraktionsmethoden) eine Sonderstellung ein, da die Humussäuren hier den Charakter des Bodens und die Löslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure gänzlich verändern. Kennzeichnend für diese Böden ist, dass sie mit wenigen Ausnahmen stark phosphatbedürftig sind. Wegen der Unsicherheit der Laktatmethode bei diesen Böden wird hier die direkt bestimmte Laktatzahl, ohne Umrechnung, zu einer ungefähren Schätzung des Phosphatbedarfs benutzt. Dabei gilt für die eigentlichen Humusböden und die mit Mineralien gemischten Humusböden, dass Phosphatbedarf sicher vorliegt, wenn L kleiner ist als 4 à 5, und dass schwach vermoderte Torfböden Phosphat brauchen, sobald L unter 15 à 20 liegt.

Zusammenfassung.

Die Abhandlung gibt eine ausführliche Beschreibung der Laktatmethode zur Bestimmung leichtlöslicher Phosphorsäure in Ackerböden, wie sie nummehr in der schwedischen Zentralanstalt verwendet wird. Die Umrechnung und praktische Deutung der Analysenbefunde unter Zuhilfenahme komplettierender Bestimmungen von Hygroskopizität, Glühverlust, Ries- und Steingehalt und Reaktionszahl wird auch erwähnt.

Sammanfattning.

Avhandlingens titel: *Laktatmetoden för bestämning av lättlöslig fosforsyra i åkerjordar.*

Den av en av denna avhandlingens författare för en del år sedan vid Centralanstalten utarbetade »laktatmetoden» har med stöd av vunnen erfarenhet undergått vissa modifikationer såväl beträffande det laboratorietekniska utförandet som tolkningen. Så har fotoelektrisk kolorimetrering med speciellt konstruerad apparatur — som även är användbar för andra

kolorimetriska bestämningar — såsom varande bekvämare och noggrannare redan 1934 fått ersätta den först använda visuella kolorimetreringen, och kompletterande bestämningar av »fuktighetstal» och glödningsförlust ha tillkommit. För alkaliska jordar med hög kalkhalt användes numera upprepad extraktion eller extraktion av mindre jordprov (1 g i st. f. 5 g). Temperaturens inflytande på analysresultaten har närmare studerats, liksom provtagningstekniken. Vid tolkningen av »laktattalen» omräknas de numera först med hjälp av nyssnämnda kompletterande bestämningar, matjordsdjup, volymvikt, jordens halt av grus samt i vissa fall sten samt reaktionstal till ett nytt tal, »fosfatvärdet», vilket enligt vid Centralanstaltens jordbruksavdelning vunnen erfarenhet bättre än laktattalet mäter jordens fosfattillstånd, sådant det tar sig uttryck i gödslingsförsök i fält.

Literaturverzeichnis.

- EGNÉR, H., 1929. Bestämning av åkerjordens reaktion. — Medd. nr 359 från Centralanst. f. försöksv. på jordbruksomr.
- , 1932. Metod att bestämma lättlöslig fosforsyra i åkerjord. — Medd. nr 425 från Centralanst. f. försöksv. på jordbruksomr.
- EGNÉR, H. & NYDAHL, F., 1935. Jordartens betydelse vid bedömning av fosfatgödslingsbehov enligt laktatmetoden. — Beretning fra N. J. F.s 5:e Kongres i Köbenhavn, s. 346—349.
- EKSTRÖM, G., 1927. Klassifikation av svenska åkerjordar. — Sveriges Geol. Unders., Ser. C., 345.
- , 1934. Jordartslära. Ur: Lärobok i jordbrukslära. Dingle.
- FRANCK, O., 1933. Metoder för bestämning av jordens gödslingsbehov II. — Medd. nr 428 från Centralanst. f. försöksv. på jordbruksomr.
- , 1935. Undersökningar rörande den lättlösliga fosforsyran i våra odlingsmarker. — Medd. nr 456 från Centralanst. f. försöksv. på jordbruksomr.
- GUSTAFSSON, Y., 1937. Om teorierna för vattnets bindning och rörelse i jord med särskild hänsyn till nyare forskningsresultat. — Nord. Jordbr.forskn. 1937, s. 225—239.
- PURI, A. N., CROWTHER, E. M. & KREN, B. A., 1925. The relation between the vapour pressure and water content of soils. — J. Agric. Sci. 15, p. 68—88.
- RIEHM H., 1938. Die Bestimmung der laktatlöslichen Phosphorsäure im Boden unter Verwendung eines lichtelektrischen Kolorimeters. — Bodenk. u. Pflanzenern. ⁹/10, S. 30—50.

Über Zuwachsfaktoren bei *Bact. radicola*. II.

Von RAGNAR NILSSON, G. BJÄLFVE und DAGMAR BURSTRÖM.

Aus dem Institut für Mikrobiologie.

In der folgenden Darstellung werden die in unserer 1. Mitteilung über dasselbe Thema (NILSSON, BJÄLFVE & BURSTRÖM 1938) vorgelegten Ergebnisse und Anschauungen als bekannt vorausgesetzt. Die damals gefundenen Anzeichen für eine komplexe Natur des zuwachsfördernden Prinzips werden in der vorliegenden Arbeit weiter verfolgt. Die bei der chemischen Fraktionierung des nativen Materials erhaltenen aktiven und inaktiven Fraktionen werden jetzt im Mischversuch studiert. Unter der Voraussetzung, dass das zuwachsfördernde Prinzip nicht eine einheitliche Substanz ist sondern aus mehreren zusammenwirkenden Faktoren besteht, kann offenbar die behauptete Unwirksamkeit einer Anzahl hier in Frage kommender Substanzen, die einzeln geprüft wurden, nicht mehr als bewiesen betrachtet werden. Von grossem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Vitamine B₁ und B₂, die hier in besonderen Kombinationsversuchen studiert werden. Als Komponente des Bios-Komplexes verdient das Inosit spezielle Aufmerksamkeit. Nachdem von MUELLER und Mitarbeitern (MUELLER 1937 *a, b*, MUELLER & COHEN 1937) bei *Corynebacterium diphtheriae* das β -Alanin, die Nicotinsäure und die Pimelinsäure¹ als spezifisch zuwachsfördernde Substanzen erkannt worden sind, scheint ihre Prüfung auch in diesem Zusammenhang wünschenswert.

¹ Die bei dem Zuwachs der Propionsäurebakterien wirksame ätherlösliche Säure (WOOD und Mitarbeiter 1937) ist nach MUELLER (1937 *a*) nicht mit der Pimelinsäure identisch.

Bei unseren bisherigen Studien haben wir ausschliesslich einen auf *Trifolium pratense* eingestellten Stamm von *B. radiculicola* mit sehr gutem Knöllchenbildungsvermögen benutzt. In einer folgenden Arbeit soll ermittelt werden, inwieweit unsere jetzt gemachten Hauptbefunde auch für andere Stämme von *B. radiculicola* Gültigkeit besitzen.

In der vorliegenden Arbeit wurde durchweg dieselbe Versuchsmethodik benutzt, die in unserer 1. Mitteilung (l. c.) beschrieben worden ist. Das hier benutzte stickstofffreie Medium sowie das KNO_3 - und das Asparagin-Medium hatte die dort S. 296 und 298 angegebene Zusammensetzung. Der Bakterienzuwachs wurde wie früher durch direkte mikroskopische Zählung verfolgt. Von den immer ausgeführten Parallelproben wird das Mittel der gefundenen Werte ohne Berücksichtigung des eingehenden Fehlers zweistellig angegeben. In einigen wenigen Fällen, wo es nur auf eine qualitative Schätzung ankommt, wurde der Zuwachs nach dem Trübungsgrad beurteilt.

Kombinationsversuche mit verschiedenen Fraktionen des zuwachsfördernden Prinzips.

In unserer 1. Mitteilung auf diesem Gebiete wurde gezeigt, dass ein wässriger Hefeextrakt durch Ausschütteln mit Äther einen erheblichen Teil seiner Aktivität als Zuwachsfaktor für *B. radiculicola* verliert. Weil der so gewonnene Ätherextrakt an sich keine zuwachsfördernden Eigenschaften besitzt, deutete dieser Versuch darauf hin, dass die Ätherextraktion eine partiale Fraktionierung des zuwachsfördernden Prinzips bewirkt hat. Der damals nicht erbrachte Beweis, dass es sich hier wirklich um eine Fraktionierung und nicht etwa um eine Zerstörung oder Hemmung des zuwachsfördernden Prinzips handelt, liefern jetzt unsere Mischversuche mit beiden Fraktionen.

Die zu diesen Versuchen benutzten Präparate wurden aus frischer Bäckerhefe wie folgt dargestellt: 1 kg frischer Hefe wurde bei Zimmertemperatur mit 2 Liter 96 %igem Alkohol verrührt. Nach Filtrieren wurde der feste Rückstand nochmals in 1,5 l

Alkohol suspendiert und über Nacht gelassen. Dann wurde wieder filtriert und der Rückstand 2 Mal mit je 0,5 l Aceton extrahiert. Die Alkohol- bzw. Acetonfiltrate wurden auf ein kleines Volumen gebracht und schliesslich gemischt auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Aus 1 kg Hefe wurden in dieser Weise 38 g Präparat erhalten.

Von diesem Präparat wurden 10 g mit 200 ml Wasser sorgfältig verrührt. Das dabei ausgeschiedene Fett konnte erst durch Berkefeldfiltrierung entfernt werden. Das klare, fast neutrale Filtrat wurde mit einigen Tropfen NaOH genau neutralisiert und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der trockene Rückstand wurde mit 5 g geschmolzenem KHSO_4 und 5 g wasserfreiem Na_2SO_4 zu einem völlig homogenen Pulver verrieben. Dieses Pulver wurde 5 Mal mit je 150 ml trockenem, peroxydfreiem Äther unter Rückfluss extrahiert. Der filtrierte Extrakt wurde über Na_2SO_4 getrocknet und am nächsten Tag filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 20 ml Wasser aufgenommen. Ein dabei ungelöst gebliebener Rest¹ wurde wegfiltriert. Das vollkommen klare Filtrat reagierte stark sauer gegen Congo, enthielt aber keine Schwefelsäure. Es wurde mit etwa 1 ml 2 n NaOH neutralisiert (offenbar grosse Pufferkapazität in der Nähe vom Neutralpunkt) und mit Wasser bis 25 ml ergänzt. Das so erhaltene Präparat wird im folgenden als »Ätherextrakt« bezeichnet.

Der Rückstand von der Ätherextraktion wurde unter Rückfluss zweimal mit je 150 ml absolutem Alkohol extrahiert. Das Filtrat enthielt erhebliche Mengen Schwefelsäure, die durch Ba-Fällung beseitigt wurde. Das Filtrat von der Ba-Fällung wurde mit NaOH genau neutralisiert und auf ein schliessliches Volumen von 25 ml gebracht. Im folgenden wird dieses Präparat als »Alkoholextrakt« bezeichnet.

Die gegenseitig ergänzende Wirkung von Alkoholextrakt und Ätherextrakt im Mischversuch geht aus der folgenden Tabelle 1 hervor.

¹ Wahrscheinlich Fett. Mikroskopisch keine Krystalle, Rotfärbung mit Sudan III.

Tabelle 1.

KNO₃-Medium. Millionen Bakterien in 1 ml.

ml Alkohol- extrakt pro ml	ml Äther- extrakt pro ml	Bakterienzahl	
		3 Tage	11 Tage
—	—	—	6
0,0001	—	50	40
0,001	—	80	90
0,01	—	240	500
—	0,01	35	70
0,0001	0,01	200	420
0,001	0,01	340	650
0,01	0,01	280	690

Vitamin B₁ als Zuwachsfaktor.

Auf dem gewöhnlichen synthetischen Nährboden von Allison bewirkt schon in äusserst kleinen Konzentrationen Vitamin B₁ ein schwaches aber unverkennbares Wachstum von *B. radicola*. (Tabelle 2.)

Tabelle 2.

Millionen Bakterien in 1 ml.

Nährboden	Vitamin B ₁ in γ pro ml	Bakterienzahl nach 11 Tagen
Stickstoffreies Medium	—	5
„ „	0,006	5
„ „	0,06	4
„ „	0,6	3
KNO ₃ -Medium	—	5
„ „	0,006	23
„ „	0,06	28
„ „	0,6	25
Asparagin-Medium	—	5
„ „	0,006	38
„ „	0,06	58
„ „	0,6	45

Asparagin wird hier als Stickstoffquelle offenbar leichter verwertet als KNO_3 . Wie die entsprechenden Versuche in N-freiem Medium zeigen, kann es sich hier nicht nur um eine besonders zweckmässige Stickstoffversorgung durch die übrigens überaus kleine Zugabe von Vitamin B_1 handeln.

Im folgenden haben wir den Einfluss von verschiedenen Aminosäuren auf den durch Vitamin B_1 hervorgerufenen Zuwachs studiert. Nun wird ja von *B. radicicola*, z. B. in Gegenwart von Hefeextrakt, KNO_3 als Stickstoffquelle leicht verwertet. Es wäre demnach denkbar, dass KNO_3 nach Ergänzung mit kleinen Mengen Aminosäuren, die der Mikroorganismus aus KNO_3 nicht selbst zu synthetisieren vermag, die richtige Stickstoffnahrung darstellt. Demgemäss haben wir Allison's Nährboden mit KNO_3 mit kleinen Mengen Aminosäuren versetzt.

Unter den Aminosäuren wurde das d-Lysin im Einzelversuch studiert. Zu dem Versuch wurde eine neutrale Lösung des Chlorhydrats benutzt. (Tabelle 3.)

Tabelle 3.

KNO_3 -Medium. Millionen Bakterien in 1 ml.

Lysinchlorhydrat in γ pro ml	Vitamin B_1 in γ pro ml	Bakterienzahl nach 11 Tagen
—	—	6
1	—	16
10	—	14
1	0,06	45
10	0,06	40

Wie ein Vergleich mit Tabelle 2 zeigt, wird auf dem Nährboden mit KNO_3 + Lysin etwa gleich starkes Wachstum erreicht wie auf dem Asparaginnährboden. Das Lysinpräparat an sich besitzt wahrscheinlich eine, allerdings sehr geringfügige, zuwachsfördernde Wirkung, was in Anbetracht dessen nativen Ursprungs wohl kaum zu wundern ist.

Im folgenden Versuch gelangte eine grosse Anzahl verschiedener Aminosäuren bzw. Amino¹ gleichzeitig zur Prüfung. (Tabelle 4.)

Auf 100 ml kommen je 10 mg folgender Substanzen: α -Alanin, d-Arginin, Asparaginsäure, Betain, Cholin, Cysteinchlorhydrat, Glutaminsäure, Glutathion, Glykokoll, l-Histidin, Hydroxylaminchlorhydrat, Kreatin, Leucin, d-Lysinchlorhydrat, Nucleinsäure, l-Prolin, Taurin, Tryptophan, Tyrosin.

Die Lösung dieses Gemisches war annähernd neutral, wurde aber vor dem Gebrauch genau neutralisiert.

Tabelle 4.

KNO₃-Medium. Millionen Bakterien in 1 ml.

ml Aminosäuregemisch pro ml	Vitamin B ₁ in γ pro ml	Bakterienzahl nach 11 Tagen
—	—	6
0,01	—	11
0,1	—	4
0,01	0,06	68
0,1	0,06	3

Wie ersichtlich liegen hier ähnliche Aktivierungsverhältnisse vor wie in dem Versuch mit KNO₃-Medium + Lysin. (Durch grössere Zugaben vom Aminosäuregemisch wird aber Hemmung hervorgerufen.) Wir können jetzt feststellen, dass durch Vitamin B₁ + die hier geprüften Substanzen das natürlich vorkommende zuwachsfördernde Prinzip nicht ersetzt werden kann.²

Viel stärker als in den jetzt beschriebenen Versuchen tritt die zuwachsfördernde Wirkung von Vitamin B₁ in einem

¹ Sämtliche Substanzen Originalpräparate von Kahlbaum, Merck, Hoffmann-La Roche, Fraenkel & Landau und Gröbler.

² Wie besondere Versuche gezeigt haben, findet auf synthetischem Medium mit Hydroxylamin als Stickstoffquelle, auch in Gegenwart von Vitamin B₁ kein nennenswerter Zuwachs von *B. radicicola* statt.

Milieu bestehend aus Allison's N-freiem Nährboden + hydrolysiertem Kasein hervor. (Tabelle 5.)

Darstellung von hydrolysiertem Kasein: Die Hydrolyse des Kaseins wurde nach der üblichen Methode durch 16-stündiges Kochen mit 25 %iger Schwefelsäure vorgenommen. 5 g reines Kasein wurden in dieser Weise mit 25 ml 25 %iger Schwefelsäure behandelt. Das Hydrolysat wurde in zwei Hälften geteilt, die getrennt weiter verarbeitet wurden. Die eine Hälfte wurde mit NaOH neutralisiert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Das Filtrat wurde wieder eingedampft und der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen. Die mit NaOH neutralisierte Lösung wird in der folgenden Darstellung als Kaseinhydrolysat 1 bezeichnet. Die zweite Hälfte des Kaseinhydrolysats wurde durch Fällung mit Baryt von der Schwefelsäure befreit, mit NaOH neutralisiert und auf 100 ml gebracht. Die so erhaltene Lösung wird im folgenden als Kaseinhydrolysat 2 bezeichnet. Unter der Voraussetzung, dass das Kasein 16 % N enthält, enthalten die beiden Kaseinhydrolysate pro ml 4 mg N.

Tabelle 5.

Stickstoffreies Medium. Millionen Bakterien in 1 ml.

ml Kaseinhydrolysat pro ml	Vitamin B ₁ in γ pro ml	Bakteriezahl nach 11 Tagen
0,05 ml Kaseinhydrolysat 1	—	100
„ „	0,006	530
„ „	0,06	560
„ „	0,6	540
0,05 ml Kaseinhydrolysat 2	—	68
„ „	0,006	310
„ „	0,06	330
„ „	0,6	390

Wie aus der Tabelle ersichtlich besitzen schon die Kaseinhydrolysate an sich eine geringfügige zuwachs-fördernde

Wirkung. Vitamin B₁ wirkt in diesem Milieu in ausserordentlich grosser Verdünnung sehr stark zuwachs-fördernd. Die Funktion des hydrolysierten Kaseins wird nun allerdings durch den Versuch sehr unvollkommen beleuchtet. Einmal wirkt ja das Kaseinhydrolysat im Versuch, als die einzige hier zur Verfügung stehende Stickstoffquelle, einfach als Stickstoff-nahrung. Die in Gegenwart von Vitamin B₁ leichtere Verwertbarkeit im Vergleich zu den sonstigen hier studierten Stickstoffquellen lässt sich in verschiedener Weise deuten. Einerseits kann es sich hier um besonders leicht assimilierbare Stickstoffverbindungen handeln (vgl. hierzu auch S. 303), andererseits aber auch um einen in dem hydrolysierten Kasein vorfindlichen, mit Vitamin B₁ zusammenwirkenden Zuwachsfaktor.

In gewisser Beziehung zu den Versuchen mit hydrolysiertem Kasein stehen die jetzt zu beschreibenden Versuche mit Vitamin B₁ und Ätherextrakt aus Hefe. Wie in dieser Arbeit schon früher (S. 302) erörtert worden ist, findet bei Ätherextraktion eines Hefeextrakts eine Fraktionierung des zuwachs-fördernden Prinzips statt. Der Ätherextrakt besitzt an sich eine nur schwach zuwachs-fördernde Wirkung, vermag aber die Wirksamkeit der ätherunlöslichen Fraktion erheblich zu steigern. Das zuwachs-fördernde Prinzip dürfte demnach als integrierenden Bestandteil eine ätherlösliche Substanz enthalten. Es war deshalb von Interesse eine derartige Ätherfraktion und Vitamin B₁ im Kombinationsversuch zu studieren. Wir teilen hier einen Versuch mit, der mit dem S. 300 beschriebenen aus frischer Oberhefe dargestellten Ätherextrakt ausgeführt wurde. (Tabelle 6.)

Tabelle 6.

KNO₃-Medium. Millionen Bakterien in 1 ml.

ml Ätherextrakt pro ml	Vitamin B ₁ in γ pro ml	Bakterienzahl	
		3 Tage	11 Tage
—	—	—	8
0,01	0,06	—	28
0,01	—	30	40
0,01	0,06	240	470

Die Zusammenwirkung von Ätherextrakt und Vitamin B₁ kommt hier sehr schön zum Vorschein. Dass hier auch tatsächlich $\text{KN}(\text{O})_3$ als Stickstoffquelle wirkt, geht aus folgendem Versuch in stickstofffreiem Medium hervor.

Tabelle 7.

Stickstofffreies Medium. Millionen Bakterien in 1 ml.

ml Ätherextrakt pro ml	Vitamin B ₁ in γ pro ml	Bakterienzahl	
		3 Tage	11 Tage
—	—		5
—	0,06		4
0,01	—	30	50
0,01	0,06	80	110

Das durch Vitamin B₁ + Ätherextrakt hervorgerufene Wachstum von *B. radicum* muss als „gut“ bezeichnet werden. Allem Anschein nach wird jedoch das natürlich vorkommende zuwachs-fördernde Prinzip nicht restlos durch die hier vorliegende Kombination gedeckt. Durch Zugabe von Hefe- oder Strohextrakt z. B. kann in dieser Versuchsanordnung ein Wachstum von 1,000—2,000 Millionen Bakterien pro ml erreicht werden. Wie folgender Versuch zeigt, wird ein derartiges Wachstum auch durch erhöhte Zugaben von Vitamin B₁ und Ätherextrakt nicht bewirkt. (Tabelle 8.)

Wie ersichtlich kommt in allen Versuchen die Zusammenwirkung von Vitamin B₁ und Ätherextrakt klar zum Vorschein. Ein wesentlich erhöhtes Wachstum durch erhöhte Zugaben von Vitamin B₁ ist nicht zu verzeichnen. Auch wenn gleichzeitig die Zugabe von Ätherextrakt stark erhöht wird, erreicht das Wachstum nicht dieselbe Höhe wie bei Zugabe von z. B. Hefextrakt.

Die Reproduzierbarkeit des eben beschriebenen Befundes soll durch folgende Versuche noch weiter beleuchtet werden. In analoger Weise, wie auf S. 300 beschrieben worden ist, wurde

Tabelle 10.

KNO₃-Medium. Millionen Bakterien in 1 ml.

Ätherextrakt pro ml	Vitamin B ₁ in γ pro ml	Bakterienzahl nach 11 Tagen
<i>Kultur a.</i>		
—	—	6
—	0,08	38
0,01 ml Ätherextrakt 1	—	50
0,01 ml Ätherextrakt 1	0,08	590
<i>Kultur b.</i>		
—	—	6
—	0,08	38
0,01 ml Ätherextrakt 1	—	43
0,01 ml Ätherextrakt 1	0,08	600
<i>Kultur c.</i>		
—	—	5
—	0,08	30
0,01 ml Ätherextrakt 2	—	88
0,01 ml Ätherextrakt 2	0,08	520
<i>Kultur d.</i>		
—	—	6
—	0,08	28
0,01 ml Ätherextrakt 2	—	88
0,01 ml Ätherextrakt 2	0,08	440
<i>Kultur e.</i>		
—	—	5
—	0,08	28
0,01 ml Ätherextrakt 2	—	85
0,01 ml Ätherextrakt 2	0,08	480

von Kochsaft aus untergäriger Bierhefe wurde mit 100 ml Amylalkohol¹ während 12 Stunden auf dem kochenden Wasser-

¹ Ein gewöhnliches Handelspräparat mit einem Gehalt von 0,2 g aktivem Amylalkohol pro ml.

bade extrahiert. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 10 ml Wasser verrührt, wobei erhebliche Mengen einer klebrigen Substanz ungelöst blieben. Dieser nicht gelöste Rückstand wurde wegfiltriert und das fast neutrale Filtrat mit NaOH genau neutralisiert.

Ein Vergleich zwischen der aktivierenden Wirkung von Amylalkoholextrakt bzw. Amylalkoholextrakt + Vitamin B₁ auf einerseits die Zellenzahlyermehrung und andererseits den makroskopisch beobachteten Trübungsgrad gibt die Tabelle 11.

Tabelle 11.

KNO₃-Medium. Millionen Bakterien in 1 ml. Trübungsgrad.
Bestimmung nach 11 Tagen.

ml Amylalkoholextrakt pro ml	Vitamin B ₁ in γ pro ml	Bakterienzahl	Trübungsgrad
---	---	6	—
0,001	---	60	(+)
0,01	---	210	+
0,1	---	740	+++
0,001	0,06	48	+
0,01	0,06	280	+++
0,1	0,06	1,000	++++

Aus der Tabelle 11 ist ersichtlich, dass der Amylalkoholextrakt eine nicht unerhebliche zuwachs-fördernde Wirkung besitzt. Dass das zuwachs-fördernde Prinzip also in Amylalkohol löslich ist, ist in präparativer Hinsicht von Bedeutung. Wir erinnern z. B. an die Phosphorwolframsäurefällung, wo ja die Phosphorwolframsäure durch Ausschütteln mit Amylalkohol entfernt wird. (Vgl. NILSSON, BJÄLFVE & BURSTRÖM 1938, S. 313.)

Wie ebenfalls aus der Tabelle 11 zu ersehen ist, wird durch eine gleichzeitige Zugabe von Vitamin B₁ das Bakterienwachstum — nach der Zellenzahlyermehrung er-messen — nur wenig

gefördert. In scharfem Gegensatz hierzu steht nun die ausgesprochen aktivierende Einwirkung von Vitamin B₁ auf die Zunahme des Trübungsgrades. In Übereinstimmung hiermit erscheinen im Mikroskop die einzelnen Bakterienzellen erheblich grösser (schätzungsweise 50 bis 100 %) in Gegenwart als in Abwesenheit von Vitamin B₁. Es sollten demnach die Zellenvermehrung und der Zuwachs der einzelnen Bakterienzelle als getrennte Erscheinungen durch verschiedene Aktivatoren beeinflusst werden können. Vorläufig möchten wir uns aber über diesen, wie es scheint, sehr interessanten Befund nicht näher äussern. In einer folgenden Arbeit werden wir uns mit diesem Problem eingehend beschäftigen.

Versuche mit Lactoflavin.¹

Eine zuwachsfördernde Wirkung von Lactoflavin lässt sich weder im KNO₃-Medium noch im Asparaginmedium nachweisen. Ebensowenig wird die Wirkung von Vitamin B₁ durch gleichzeitige Zugabe von Lactoflavin verstärkt. (Tabelle 12.)

Tabelle 12.

Millionen Bakterien in 1 ml.

Nährboden	Vitamin B ₁ in γ pro ml	Lactoflavin in γ pro ml	Bakterienzahl nach 11 Tagen
KNO ₃ -Medium . .	—	—	6
" " . .	—	0,2	7
" " . .	—	2,0	12
" " . .	0,06	0,2	13
" " . .	0,06	2,0	6
Asparagin-Medium	—	—	7
" " " "	—	0,2	10
" " " "	—	2,0	12
" " " "	0,06	0,2	53
" " " "	0,06	2,0	48

¹ Für unsere Untersuchung wurde uns in liebenswürdigster Weise von Herrn Prof. M. Theorell ein reines Präparat von Lactoflavin zur Verfügung gestellt.

Bei einem Vergleich mit Tabelle 2 (S. 302) geht deutlich hervor, dass eine wachstumsfördernde Wirkung von Lactoflavin nicht vorliegt.

Schliesslich lässt sich auch in Kombination mit Ätherextrakt oder Ätherextrakt + Vitamin B₁ keine zuwachsfördernde Wirkung von Lactoflavin feststellen. (Tabelle 13.)

Tabelle 13.

KNO₃-Medium. Millionen Bakterien in 1 ml.

Vitamin B ₁ in γ pro ml	Lactoflavin in γ pro ml	ml Äther- extrakt pro ml	Bakterienzahl	
			3 Tage	11 Tage
—	—	—	—	6
—	0,2	0,01	10	20
—	2,0	0,01	15	35
0,06	0,2	0,01	100	400
0,06	2,0	0,01	90	340

Wie ein Vergleich mit Tabelle 6 (S. 306) sowie mit Tabelle 8 (S. 308) zeigt, übt das Lactoflavin in Kombination mit Ätherextrakt oder mit Ätherextrakt + Vitamin B₁ eher eine hemmende als eine aktivierende Wirkung aus.

Adsorptionsversuche.

Unter Verwendung der bei der Reindarstellung des Lactoflavins üblichen Adsorptionstechnik¹ wurden mit Hefeextrakten Adsorptionsversuche an Fullererde und an Frankonit »KL« vorgenommen. Die Wachstumsversuche, die in diesem Falle nur durch Schätzung des Trübungsgrades gefolgt wurden, zeigen, dass das zuwachsfördernde Prinzip sich zwischen Restlösung und Sorptionsmittel verteilt. Bei der komplexen Natur des Zuwachsfaktors lassen sich unter diesen Verhältnissen die

¹ Vgl. BERTHO-GRASSMANN, Biochemisches Praktikum, Berlin und Leipzig 1936, S. 68.

Ergebnisse schlecht diskutieren. Für eine Funktion des Lactoflavins bei dem Wachstum wurde ja sowieso in der vorliegenden Arbeit kein Anzeichen gefunden. Was Vitamin B₁ betrifft, wirkt, wie schon mehrmals gezeigt wurde, diese Substanz schon in ausserordentlich niedriger Konzentration maximal aktivierend, und da ausserdem die Adsorption in saurer Lösung vorgenommen wurde, fragt es sich, ob nicht in der Restlösung Vitamin B₁ noch in genügender Menge vorhanden ist. Wir werden in dieser Arbeit später (S. 320) auf die hier gestreifte Fragestellung zurückkommen.

Versuche mit Inosit.

Wildiers' Bios enthält als Komponenten Vitamin B₁, Inosit und ausserdem einen dritten Faktor, der wahrscheinlich mit der »Pantothensäure« von WILLIAMS (1934) bzw. dem Biotin KÜGLS (1935) identisch ist. Wurde in der vorliegenden Arbeit bei *B. radicleicola* die zuwachsfördernde Wirkung von Vitamin B₁ nachgewiesen, so lag es jetzt nahe auch die Wirkung des Inosits auf das Wachstum dieser Bakterien zu studieren. Das Inosit kam teils allein, teils zusammen mit Vitamin B₁ und

Tabelle 14.

KNO₃-Medium. Millionen Bakterien in 1 ml.

Inosit in γ pro ml	Vitamin B ₁ in γ pro ml	ml Äther- extrakt pro ml	Bakterienzahl nach 11 Tagen
—	—	—	6
0,08	—	—	9
1,60	—	—	15
0,08	0,06	—	20
1,60	0,06	—	20
0,08	—	0,01	38
1,60	—	0,01	38
0,08	0,06	0,01	430
1,60	0,06	0,01	460

mit Ätherextrakt, schliesslich auch noch mit der Mischung dieser beiden Faktoren zur Prüfung. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 14 zusammengestellt.

Eine zuwachsfördernde Wirkung von Inosit kommt wie ersichtlich nirgends zum Vorschein, und unsere Versuche haben somit keine Stütze für eine Vermutung gegeben, dass Inosit in dem zuwachsfördernden Prinzip für *B. radiculicola* eingeht. Die zuwachsfördernde Wirkung von Vitamin B₁ und Ätherextrakt tritt unbeeinflusst von der Inositzugabe hervor. (Vgl. Tabelle 6, S. 306.)

Versuche mit MUELLERS Aktivator.

Der bei *Corynebacterium diphtheriae* wirkende Komplex von Zuwachsfaktoren ist in letzter Zeit durch die Arbeiten von MUELLER (l. c.) weitgehend aufgeklärt worden. Wenn die Versuche MUELLERS noch nicht instande sind, für die Zusammensetzung dieses Komplexes restlos Rechenschaft zu geben, ist von ihm jedenfalls die Mitwirkung von 3 Substanzen, nämlich der Pimelinsäure, der Nicotinsäure und dem β -Alanin sichergestellt worden. Inwieweit diese Substanzen als Zuwachsfaktoren absolut spezifisch auf *Corynebacterium diphtheriae* eingestellt sind, ist noch unbekannt, und ihre Prüfung auch auf das Wachstum von *B. radiculicola* erscheint demnach berechtigt. Durch die Arbeiten der Schulen von WARBURG und EULER ist ja in den letzten Jahren die Bedeutung des Nicotinsäuregerüsts für die enzymatischen Oxydo-Reduktionen bei dem glykolytischen Kohlenhydratabbau dargelegt worden. Aus diesem Gesichtspunkt scheint eine ziemlich allgemeine Funktion der Nicotinsäure bei dem Stoffumsatz der Zellen nicht ausgeschlossen zu sein.

Die Wirkung der hier in Frage kommenden Substanzen wurde sowohl in stickstoffreiem Medium und in Asparaginmedium als schliesslich auch in stickstoffreiem Medium mit Zugabe von hydrolysiertem Kasein (0,5 ml Kaseinhydrolysat. 2 je 10 ml Medium. Vgl. S. 305) studiert. (Tabelle 15.) Die Substanzen

gelangten immer in folgender Mischung zur Prüfung: 100 mg β -Alanin + 100 mg Nicotinsäure + 10 mg Pimelinsäure mit NaOH neutralisiert und auf 100 ml gebracht. Diese Lösung wird als MUELLERS Lösung bezeichnet.

Tabelle 15.

Millionen Bakterien in 1 ml.

Nährboden	ml MUELLERS Lösung pro ml	Vitamin B ₁ in γ pro ml	Bakterienzahl nach 11 Tagen
Stickstoffreies Medium	—	—	5
„ „	0,1	—	25
„ „	0,1	0,06	23
KNO ₃ -Medium	—	—	5
„ „	0,01	—	7
„ „	0,1	—	12
„ „	0,01	0,06	15
„ „	0,1	0,06	15
Asparagin-Medium . .	—	—	5
„ „ . .	0,01	—	15
„ „ . .	0,1	—	8
„ „ . .	0,01	0,06	38
„ „ . .	0,1	0,06	21
Stickstoffreies Medium + Kaseinhydrolysat	—	—	90
Stickstoffreies Medium + Kaseinhydrolysat	0,01	—	130
Stickstoffreies Medium + Kaseinhydrolysat	0,1	—	113
Stickstoffreies Medium + Kaseinhydrolysat	0,01	0,06	490
Stickstoffreies Medium + Kaseinhydrolysat	0,1	0,06	320

Im KNO₃-Medium sowie im Asparaginmedium wird von MUELLERS Lösung offenbar keine zuwachsfördernde Eigenschaft entfaltet. (Als Vergleich mag die Tabelle 2, S. 302 dienen.) Auch in Gegenwart von hydrolysiertem Kasein konnte keine

ausgesprochene Wirkung von MUELLERS Lösung beobachtet werden. Zugabe von Vitamin B₁ übt hier ihre schon mehrmals erörterte zuwachsfördernde Wirkung aus. (Vgl. Tabelle 5, S. 305.) Eine sehr geringfügige Aktivierung durch MUELLERS Lösung, die in diesem Medium und in dem stickstofffreien Medium zu verzeichnen ist, kann, bis weitere Versuche vorliegen, nicht als signifikant betrachtet werden.

Bouillon als Nährboden für *B. radicicola*.

Schon der Umstand, dass *B. radicicola* auf Bouillon gar nicht oder jedenfalls sehr schlecht wächst, dagegen auf Hefekochsaft üppiges Wachstum zeigt, mag wohl als ein Anzeichen dafür gelten, dass für den Zuwachs von *B. radicicola* besondere Zuwachsfaktoren erforderlich sind, die im Hefekochsaft vorkommen, im Bouillon aber fehlen. Nachdem jetzt die fördernde Wirkung von Vitamin B₁ auf das Wachstum von *B. radicicola* erkannt worden ist, ist ein Vergleich zwischen dem Gehalt von Vitamin B₁ in Bouillon und in Hefeextrakt von Interesse. In der Vitamintabelle von SCHEUNERT (1937) wird nun das Vorkommen von Vitamin B₁ in Bouillon als 0 bis + angegeben, während Hefeextrakt 3,000 internationale Einheiten in 100 g enthält. Die Unzweckmässigkeit des Bouillons als Nährboden für *B. radicicola* könnte demnach auf seinen mangelhaften Gehalt an Vitamin B₁ zurückzuführen sein. Wie von uns angestellte Versuche gezeigt haben, kann aber in diesem Falle der Vitaminmangel nicht der hinreichende Grund für das fehlende Wachstum sein, denn auch nach Ergänzung mit Vitamin B₁ wird auf Bouillon nur eine kümmerliche Entwicklung der Bakterien beobachtet. Es müssen im Bouillon auch noch weitere Zuwachsfaktoren fehlen.

Diskussion und Zusammenfassung.

In unserer 1. Mitteilung auf diesem Gebiete (1938) wurde die Vermutung ausgesprochen, dass das zuwachsfördernde

Prinzip für *B. radiculicola* (*Trif. pratense*) nicht einheitlich ist sondern aus mehreren zusammenwirkenden Faktoren besteht. Durch die vorliegende Arbeit wurde diese Vermutung bestätigt. Durch intensive Ätherextraktion eines eingedampften Hefekochsafts gelang es eine partielle Fraktionierung des zuwachsfördernden Prinzips zu bewirken. Der gewonnene Ätherextrakt besass nur eine geringfügige zuwachsfördernde Wirkung. Dass er dennoch einen für das Wachstum wesentlichen Faktor enthält, geht daraus hervor, dass er die Aktivität des ätherextrahierten Hefeextrakts erheblich verstärkt. (S. 302.)

Im Jahre 1927 wurde von WERKMAN der Einfluss von einem Vitamin B-Konzentrat auf das Wachstum von *B. radiculicola* (*Rhizobium leguminosarum*) studiert. WERKMAN kommt zu dem Schluss, dass hier keine durch Vitaminwirkung bedingte Zuwachsförderung vorliegt, sondern lediglich eine Zuwachsförderung durch den Gehalt des Vitaminkonzentrats an leicht verwertbarem Nährstoff. Auch in den neuen Untersuchungen von ALLISON¹ und Mitarbeitern sowie von CLARK¹ lässt sich keine Stütze für eine Vitaminwirkung bei dem Wachstum von *B. radiculicola* finden. Wenn trotzdem in dieser Arbeit die Wirkung von Vitamin B₁ wie auch von Lactoflavin eingehend studiert wurde, geschah dies vorwiegend aus folgenden Gründen. Einmal weil nunmehr die Wirkung der reinen Substanzen ohne Beimischung von unbekannten Begleitstoffen studiert werden kann, was bei WERKMANS Untersuchung nicht möglich war. Weiter weil unsere Versuche gezeigt hatten, dass das zuwachs-fördernde Prinzip nicht einheitlich ist. Dies eröffnet die Möglichkeit, dass im Kombinationsversuch eine Vitaminwirkung zum Vorschein kommt, auch wenn das Vitamin allein vielleicht als Zuwachsfaktor unwirksam ist. Schliesslich noch deswegen weil die Herkunft der zuwachs-fördernden nativen Extrakte das Vorkommen der Vitamine der B-Gruppe nicht ausschliesst.

Wie unsere Versuche zeigen, übt eine Zugabe von Vitamin B₁ in äusserst niedriger Konzentration zu dem gewöhnlichen

¹ Literaturangaben in unserer 1. Mitteilung (l. c. 1938).

synthetischen Medium mit KNO_3 oder Asparagin als Stickstoffquelle eine zwar sehr geringfügige aber doch unverkennbare zuwachs-fördernde Wirkung aus. (S. 302.) Das Wachstum scheint in Asparaginmedium etwas stärker zu sein als im KNO_3 -Medium. Bei Gegenwart von nativen, Extrakten wird, wie wir schon früher gezeigt haben (l. c. S. 301), sowohl Asparagin als auch KNO_3 als Stickstoffquelle verwertet. Immerhin scheint es wohl denkbar zu sein, dass *B. radiclecola*, zwar diese Substanzen als hauptsächliche Stickstoffquelle verwertet, dazu aber noch eine Ergänzung mit kleinen Mengen Aminosäuren erfordert, die der Mikroorganismus nicht selbst zu synthetisieren vermag. Es wurden deshalb Versuche unter Zugabe von einer grossen Anzahl verschiedener Aminosäuren angestellt, wobei jedoch keine wesentliche Steigerung der Vitamin B_1 -Wirkung erzielt wurde.

Viel stärker tritt die Wirkung von Vitamin B_1 bei gleichzeitiger Zugabe von hydrolysiertem Kasein hervor. (S. 305.) Besonders einleuchtend ist aber der Kombinationsversuch mit Vitamin B_1 und Ätherextrakt aus Hefe. (S. 306.) Während die einzelnen Komponenten je, ein Wachstum von etwa 40 Millionen Bakterien pro ml bewirken, rüft die Kombination dieser beiden Faktoren ein Wachstum von etwa 500 Millionen Bakterien pro ml hervor. Durch gesteigerte Konzentrationen der beiden Komponenten wird die gegenseitige Aktivierung kaum wesentlich verstärkt. Es sieht demnach wohl kaum so aus, als ob das in nativen Extrakten vorkommende zuwachs-fördernde Prinzip durch die hier vorliegende Kombination restlos gedeckt wird. Durch Zugabe z. B. von Hefe- oder Strohextrakt kann ja nämlich ein Wachstum von 1,000—2,000 Millionen Bakterien pro ml erreicht werden. Es fehlen also wahrscheinlich in dem hier konstruierten System im Vergleich zu den nativen Extrakten noch ein oder mehrere Faktoren.¹

Wenn es also als feststehend betrachtet werden darf, dass

¹ Bezüglich der Frage, ob das zuwachs-fördernde Prinzip als ein absolut definierter Komplex aufzufassen ist, vergleiche unsere 1. Mitteilung (l. c. S. 295).

Vitamin B_1 als Zuwachsfaktor für *B. radiceicola* funktionieren kann, ist damit aber keineswegs bewiesen, dass die nativen zuwachsfördernden Extrakte unbedingt Vitamin B_1 als einen der wirksamen Bestandteile enthalten müssen. Tatsächlich sprechen statt dessen einige Beobachtungen eher gegen eine derartige Annahme. So werden bei Adsorption an Fullererde und an Frankonit Restlösungen erhalten, die stark zuwachsfördernde Wirkung haben. Weil indessen die Adsorption in saurer Lösung vorgenommen wurde und ausserdem Vitamin B_1 schon in äusserst niedriger Konzentration maximal zuwachsfördernd wirkt, besteht die Möglichkeit, dass in der Restlösung das Vitamin noch in genügender Menge vorhanden ist. Nach ALLISON besitzt das zuwachsfördernde Prinzip eine erhebliche Alkalistabilität, was mit den Eigenschaften des Vitamins B_1 schlecht übereinstimmt. Über die Alkalistabilität des zuwachsfördernden Prinzips besitzen wir noch keine eigene Erfahrung. Sehr erwünschenswert sind hier vergleichende Inaktivierungsversuche an einerseits nativen zuwachsfördernden Extrakten und andererseits reinem Vitamin B_1 . Es ist ja nämlich auch möglich, dass die zuwachsfördernde Eigenschaft von Vitamin B_1 nicht unzertrennbar mit dem ganzen Vitaminmolekül verbunden ist sondern vielleicht mit einem Bruchstück, das auch nach dem chemischen Angriff intakt bleibt. Von Interesse ist vielleicht in diesem Zusammenhang ein Hinweis auf die Tatsache, dass auf Bouillon *B. radiceicola* gar nicht oder jedenfalls sehr schlecht wächst, während ja Hefeextrakt ein vorzüglicher Nährboden für diesen Mikroorganismus ist. Hefeextrakt ist ja bekanntlich sehr reich an Vitamin B_1 , Bouillon dagegen hat wenig oder nichts von diesem Vitamin. Wie unsere Versuche zeigen, ist aber das fehlende Wachstum auf Bouillon jedenfalls nicht ausschliesslich auf den mangelhaften Gehalt an Vitamin B_1 zurückzuführen.

In Kombinationsversuchen mit Vitamin B_1 und Amylalkohol-extrakt aus Hefe tritt eine eigenartige Erscheinung hervor. Während hier die Zugabe von Vitamin B_1 die durch mikroskopische Zählung festgestellte Zellenzahlvermehrung nur wenig

fördert, wird die Zunahme des makroskopisch beurteilten Trübungsgrades stark aktiviert. In Übereinstimmung hiermit erscheinen im Mikroskop die einzelnen Bakterienzellen bedeutend grösser (schätzungsweise 50 bis 100 %) in Gegenwart als in Abwesenheit von Vitamin B₁. (S. 312.). In Kombinationsversuchen mit Vitamin B₁ und Ätherextrakt aus Hefe haben wir auch schon ähnliche Beobachtungen gemacht. Bis wir dieses interessante Phänomen eingehend studiert haben, erscheint eine nähere Diskussion der Verhältnisse verfräht. Jedoch gibt wohl dieser Befund zu dem Verdacht Anlass, dass die Zellvermehrung und der Zuwachs der einzelnen Bakterienzelle als getrennte Erscheinungen durch verschiedene Aktivatoren beeinflusst werden können.

Unter Verwendung derselben Versuchsmethodik wie bei Vitamin B₁ wurde das Lactoflavin auf zuwachsstimulierende Eigenschaften geprüft. Es konnte dabei nicht nachgewiesen werden, dass Lactoflavin weder allein noch in Kombination mit Vitamin B₁ und Ätherextrakt aus Hefe das Wachstum von *B. radicina* fördert.

Inosit, das als Komponente des Bioskomplexes in diesem Zusammenhang Interesse hat, wurde ebenfalls einer eingehenden Prüfung unterzogen, ohne dass dabei Anzeichen für seine Mitwirkung bei dem Wachstum von *B. radicina* gefunden werden konnten.

In Anlehnung an die von MUELLER bei *Corynebacterium diphtheriae* gefundene Zuwachsförderung durch Pimelinsäure, Nicotinsäure und β -Alanin wurde die Einwirkung dieser Substanzen auf das Wachstum von *B. radicina* studiert. Weder im KNO₃-Medium oder im Asparaginmedium noch nach Zugabe von hydrolysiertem Kasein konnte eine ausgesprochene zuwachsfördernde Wirkung beobachtet werden.

Für freigebige materielle Unterstützung sind wir der Stiftung »Wenner-Grenska Samfundet« zu grösstem Dank verpflichtet.

Sammanfattning.

I vårt första meddelande över detta tema (1938) uttalades en förmodan, att den tillväxtbefordrande principen för *B. radiculicola* (Trif: pratense) icke är enhetlig utan består av flera samverkande faktorer. I föreliggande arbete bekräftas denna förmodan. Genom intensiv eterextraktion av indunstad jästkoksaft kunde en partiell uppdelning av den tillväxtbefordrande principen åstadkommas. Det erhållna eterextraktet hade en endast mycket obetydlig tillväxtbefordrande verkan. Att det likväl innehåller en för tillväxten väsentlig faktor framgår därav, att det kraftigt förstärker aktiviteten av det eterextraherade jästextraktet.

År 1927 studerades av WERKMAN inverkan av ett koncentrat av vitamin B på tillväxten av *B. radiculicola* (*Rhizobium leguminosarum*). WERKMAN kom därvid till den slutsatsen, att det här inte föreligger någon genom vitaminverkan betingad tillväxtaktivering utan att den funna tillväxtaktiveringen uteslutande måste hänföras till vitaminkoncentratets halt av lättassimilerbara näringsämnen. Ej heller i de nya undersökningarna av ALLISON¹ och medarbetare eller av CLARK¹ lämnas något stöd för antagandet av en vitaminverkan vid tillväxten av *B. radiculicola*. Att likväl i detta arbete ett ingående studium har ägnats åt verkan av vitamin B₁ liksom av lactoflavin har framförallt följande orsaker. Dels kan numera verkan av de rena substanserna studeras utan inblandning av obekanta föroreningar, vilket icke var möjligt i WERKMANS undersökning. Vidare ha våra försök visat, att den tillväxtbefordrande principen icke är enhetlig. Härigenom öppnas en möjlighet för att en vitaminverkan kan komma fram i kombinationsförsök, även om kanske vitaminet ensamt är överksamt som tillväxtfaktor. Slutligen är förekomsten av vitaminer av B-gruppen i de tillväxtbefordrande nativa extrakten icke utesluten på grund av deras ursprung.

¹ Litteraturuppgifter i vårt första meddelande (l. c. 1938).

Som våra försök visa, utövar en tillsats av vitamin B_1 redan i ytterst låg koncentration till de vanliga syntetiska medierna med KNO_3 eller asparagin som kvävekälla en visserligen mycket svag men likväl fullt tydlig tillväxtbefordrande verkan (s. 302). Tillväxten förefaller att vara något starkare i asparaginmediet än i KNO_3 -mediet. I närvaro av nativa extrakt utnyttjas, som vi redan tidigare ha visat (l. c. s. 301), såväl asparagin som KNO_3 såsom kvävekälla. Emellertid förefaller det tänkbart, att *B. radialis* visserligen kan utnyttja dessa ämnen som huvudsaklig kvävekälla, men likväl dessutom behöver en komplettering av små mängder av sådana aminosyror, som denna mikroorganism ej själv förmår syntetisera. Vi ha därför anställt försök med tillsats av ett stort antal olika aminosyror, varvid likväl ingen väsentlig förstärkning av vitamin B_1 -verkan kunde konstateras.

Mycket starkare framträder verkan av vitamin B_1 vid samtidig tillsats av hydrolyserat kasein (s. 305). Särskilt belysande är emellertid kombinationsförsöket med vitamin B_1 och eterextrakt av jäst (s. 306). Medan komponenterna var för sig förorsaka en tillväxt av ungefär 40 millioner bakterier per ml, framkallar kombinationen av dessa båda faktorer en tillväxt av ungefär 500 millioner bakterier per ml. Genom att öka koncentrationen av de båda komponenterna kan denna ömsesidiga aktivering knappast väsentligt förstärkas. Det ser sålunda knappast ut, som om den i de nativa extrakten förekommande tillväxtbefordrande principen fullkomligt motsvaras av den här föredragna kombinationen. Genom tillsats av exempelvis jäst- eller halmextrakt kan ju nämligen en tillväxt av 1,000—2,000 millioner bakterier per ml uppnås. Antagligen saknar därför det här konstruerade systemet, om man jämför det med de nativa extrakten, fortfarande en eller flera faktorer.¹

Om det alltså kan betraktas som säkert, att vitamin B_1 kan fungera som tillväxtfaktor för *B. radialis*, är det därmed

¹ Beträffande frågan, om den tillväxtbefordrande principen bör uppfattas som ett absolut definierat komplex, jämför vårt 1. meddelande (l. c. s. 295).

ingalunda bevisat, att de nativa tillväxtbefordrande extrakten nödvändigtvis måste innehålla vitamin B_1 som en av de verk samma beståndsdelarna. I själva verket tala tvärtom en del iakttagelser snarare emot ett dylikt antagande. Sålunda erhålles vid adsorption med »Fullererde» eller »Frankonit» restlösningar, som ha starkt tillväxtbefordrande verkan. Då emellertid adsorptionen företogs i sur lösning och ju dessutom vitamin B_1 verkar maximalt tillväxtbefordrande redan i ytterst låga koncentrationer, bör den i restlösningen kvarvarande vitaminmängden fortfarande kunna vara tillräcklig. Enligt Allison har den tillväxtbefordrande principen en avsevärd alkalistabilitet, vilket illa överensstämmer med egenskaperna hos vitamin B_1 . Över den tillväxtbefordrande principens alkalistabilitet ha vi ännu ingen erfarenhet. Det förefaller oss här vara mycket önskvärt, att jämförande inaktiveringsförsök anställas med å ena sidan nativa tillväxtbefordrande extrakt och å den andra med rent vitamin B_1 . Det är ju nämligen också möjligt, att den tillväxtbefordrande karaktären av vitamin B_1 icke är oskiljaktigt förbunden med vitaminmolekylen i dess helhet utan kanske med ett brottstycke, som även efter det kemiska angreppet förblir intakt. I detta sammanhang kan det vara av intresse att påpeka det kända förhållandet, att *B. radicola* växer mycket dåligt eller icke alls på buljong, under det att jästextrakt är ett utmärkt substrat för denna mikroorganism. Jästextrakt är ju som bekant särdeles rikt på vitamin B_1 , under det att buljong innehåller föga eller intet av detta vitamin. Våra försök ha emellertid visat, att den dåliga tillväxten på buljong i varje fall icke uteslutande kan återföras på dess bristfälliga halt av vitamin B_1 .

I kombinationsförsök med vitamin B_1 och amylalkoholextrakt av jäst uppträder en mycket egendomlig företeelse. Under det att här en tillsats av vitamin B_1 endast obetydligt aktiverar den genom mikroskopisk räkning fastställda celltalsökningen, aktiveras däremot starkt ökningen av den makroskopiskt bedömda grumlighetsgraden. I överensstämmelse härmed visar mikroskoperingen, att de enskilda bakteriecellerna

äre betydligt större (uppskattningsvis 50—100 %) i närvaro än i frånvaro av vitamin B₁ (s. 312). Även i kombinationsförsöken med vitamin B₁ och eterextrakt av jäst ha vi gjort liknande iakttagelser. Förrii vi ingående ha studerat detta intressanta fenomen, är det givetvis för tidigt att ingå på en närmare diskussion av här föreliggande förhållanden. Likväl ger den gjorda iakttagelsen anledning att misstänka, att cellökningen och tillväxten av den enskilda bakteriecellen kunna, såsom från varandra isolerade företeelser, påverkas av olika aktivatorer.

Med användande av samma försöksmetodik som vid vitamin B₁ prövades lactoflavin på tillväxtbefordrande egenskaper. Vi ha därvid icke kunnat påvisa, att lactoflavin vare sig ensamt eller i kombination med vitamin B₁ och eterextrakt av jäst utövar någon stimulerande inverkan på tillväxten av *B. radicularis*.

Inosit, vilket såsom varande en av komponenterna i bioskomplexet har intresse i detta sammanhang, underkastades likaledes en ingående prövning utan att därvid någon antydan framkom för dess medverkan vid tillväxten av *B. radicularis*.

I anknytning till den av MUELLER vid *Corynebacterium diphtheriae* funna tillväxtbefordrande verkan av pimelinsyra, nicotinsyra och β -alanin studerades inverkan av dessa ämnen på tillväxten av *B. radicularis*. Varken i KNO₃-medium eller asparaginmedium eller efter tillsats av hydrolyserat kasein kunde en utpräglad tillväxtbefordrande verkan av de nämnda substanserna iakttagas.

Literaturverzeichnis.

- KÜGL, F., 1935. Über Wuchsstoffe der Auxin- und der Bios-Gruppe. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 68 A, S. 16.
- MUELLER, J. H., 1937 a. Studies of cultural requirements of bacteria. X. Pimelic acid as a growth stimulant for *C. diphtheriae*. — J. Bact. 34, p. 163.
- , 1937 b. Nicotinic acid as a growth accessory substance for the *Diphtheria bacillus*. — J. Bact. 34, p. 429.
- & COHEN, S., 1937. Beta alanine as a growth accessory for the *Diphtheria bacillus*. — J. Bact. 34, p. 381.

- NILSSON, R., BJÄLFVE, G., & BURSTRÖM, DAGMAR, 1938. Über Wachstumsfaktoren bei *Bact. radicola*. — Lantbrukshögskolans annaler, vol. 5, s. 291.
- SCHEUNERT, A., 1937. Vitamintabelle der wichtigsten Nahrungsmittel. — Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. V, Teil 3 B, S. 1361.
- WERKMAN, C. H., 1927. Vitamin effects in the physiology of microorganisms. — J. Bact. 24, p. 335.
- WILLIAMS, R. J., & SAUNDERS, D. H., 1934. The effects of inositol, crystalline vitamin B₁ and »pantothenic acid» on the growth of different strains of yeast. — Biochem. J. 28, p. 1887.
- WOOD, H. G., TATUM, E. L., & PETERSON, W. H., 1937. Growth factors for bacteria. IV. An Acid ether-soluble factor essential for growth of propionic acid bacteria. — J. Bact. 34, p. 227.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite		Seite
Einleitung	299	Inhaltsverzeichnis zu der 1. Mit-	
Kombinationsversuche mit ver-		teilung dieser Reihe (Lant-	
schiedenen Fraktionen des zu-		brukshögskolans Annaler, Vol.	
wachsfördernden Prinzips . .	300	5, 1938).	
Vitamin B ₁ als Wachstumsfaktor .	302	Einleitung	291
Versuche mit Lactoflavin . . .	312	Methodisches	296
Adsorptionsversuche	313	Wachstumsversuche auf synthe-	
Versuche mit Inosit	314	tischen Medien mit verschie-	
Versuche mit MUELLERS Akti-		denen Stickstoffquellen. Ein-	
vator	315	fluss von reduzierenden Sub-	
Bouillon als Nährboden für <i>B.</i>		stanzen	297
<i>radicola</i>	317	Versuche über das zuwachsför-	
Diskussion und Zusammenfas-		dernde Prinzip	302
sung	317	Das Rohmaterial	304
Sammanfattning	322	Über Löslichkeits- und Fäl-	
Literaturverzeichnis	325	lungsverhältnisse des zu-	
		wachsfördernden Prinzips .	308
		Über das Verhalten des zu-	
		wachsfördernden Prinzips	
		gegen Oxydations- und Re-	
		duktionsmittel	315
		Diskussion und Zusammenfas-	
		sung	316
		Sammanfattning	319
		Literaturverzeichnis	321

Indian Agricultural Research Institute (Pusa)
LIBRARY, NEW DELHI-110012

This book can be issued on or before

Return Date	Return Date

